

Technische Universität Kaiserslautern
Fachbereich Chemie

**Strukturelle Untersuchungen zur Mikrosolvatation sowie
von photochemisch reaktiven Molekülen mittels
kombinierter IR/UV-Spektroskopie im elektronischen
Grundzustand und in elektronisch angeregten Zuständen**

**vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung
des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte**

Dissertation

vorgelegt von
Dipl. Chem. Martin Weiler

Betreuer: Prof. Dr. Markus Gerhards

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.10.2011
D386 (Zeichen der TU Kaiserslautern im Bibliotheksverkehr)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2007 bis Oktober 2011 an der Technischen Universität Kaiserslautern im Fachbereich Chemie angefertigt.

Datum des Antrags auf Eröffnung des Promotionsverfahrens: 06.07.2011

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.10.2011

Promotionskommission:

Vorsitzende: Prof. Dr. E. Richling

1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Gerhards

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Markus Gerhards für die Vergabe des interessanten Themas sowie die hervorragende Betreuung und seine stete Diskussionsbereitschaft. Des Weiteren möchte ich für die Möglichkeit danken, meine Ergebnisse auf zahlreichen Tagungen - national sowie international - vorzustellen.

Herrn Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Frau Prof. Dr. Elke Richling für die Übernahme des Kommissionsvorsitzes.

Frau Dr. Kristina Bartl möchte ich für die Einführung in die komplexe Molekularstrahlapparatur sowie in die Lasersysteme danken.

Frau Dr. Kirsten Schwing danke ich besonders für ihre Diskussionsbereitschaft, ihre kritischen Anmerkungen und ihrer Unterstützung im Labor.

Herrn Alexander Brächer und Herrn Kai Pfister danke ich für die Synthese von 3-Hydroxychromon. Des Weiteren möchte ich Herrn Alexander Brächer für seine Unterstützung bei den Messungen und Rechnungen zu 3-Hydroxychromon danken.

Meinem Düsseldorfer Studienkollegen Herrn Dr. Philip M. Bialach danke ich für seine Hilfsbereitschaft und die angenehme Büroatmosphäre in Kaiserslautern.

Den Mitarbeitern der Physikalischen und Theoretischen Chemie danke ich für das gute Arbeitsklima.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung (GE 961/8-1).

Meinen Eltern möchte ich für ihre Unterstützung danken und besonders dafür, dass sie mir das Hochschulstudium ermöglicht haben und es mir zu jeder Zeit als selbstverständlich erschienen ließen.

**„Wer die Geometrie begreift,
vermag in dieser Welt alles zu verstehen.“**

Galileo Galilei

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	3
2. Experimenteller Aufbau	9
2.1 Molekularstrahlapparatur	9
2.2 Spektroskopische Techniken	12
2.2.1 Resonante-2-Photonen-Ionisation	12
2.2.2 Kombinierte IR/UV-Techniken	14
2.2.2.1 IR/R2PI-Spektroskopie	14
2.2.2.2 UV/IR/UV-Spektroskopie	15
2.2.2.3 IR/IR/R2PI-Spektroskopie	16
2.2.2.4 IR/UV/IR/UV-Spektroskopie	18
2.2.3 Mass-Analyzed-Threshold-Ionization (MATI)	19
2.3 Lasersysteme	21
3. Ergebnisse und Diskussion	25
3.1 3-Hydroxyflavon(H₂O)₂	26
3.1.1 Der elektronische Grundzustand	27
3.1.2 Der elektronisch angeregte Zustand	29
3.2 7-Hydroxy-4-methylcoumarin(H₂O)_n (n = 4-6)	33
3.2.1 Theoretische Ergebnisse	33
3.2.2 Experimentelle Ergebnisse	40
3.3 3-Hydroxychromon	53
3.3.1 Der elektronische Grundzustand	54
3.3.2 Der elektronisch angeregte Zustand	60
3.4 Bis(benzol)chrom	65
3.4.1 Der elektronische Grundzustand	67
3.4.2 Der elektronisch angeregte Zustand	72

4. Zusammenfassung und Ausblick	75
5. Literaturverzeichnis	79
6. Anhang	83

1. Einleitung und Motivation

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit strukturellen Untersuchungen photochemisch aktiver Systeme und die Anlagerung von Wassermolekülen an diese. Um die photoprotektiven und antioxidativen Eigenschaften auf molekularer Ebene zu analysieren, wurden massenselektive Molekularstrahlexperimenten in der Gasphase in Kombination mit kombinierter IR/UV-Spektroskopie durchgeführt. Diese Eigenschaften lassen sich besonders gut an Flavonoid- und Coumarin-Derivaten untersuchen, die für ihre antioxidativen Eigenschaften sowohl in hydrophiler als auch in lipophiler Umgebung bekannt sind.^[1]

Photochemische Prozesse erfüllen eine Vielzahl von wichtigen Funktionen u. a. in biologischen Systemen, katalytischen Reaktionen und somit auch in industriellen Prozessen. Eines der interessantesten Phänomene in diesem Zusammenhang ist die Protonentransfer-Reaktion nach elektronischer Anregung (ESPT). In biologischen Systemen ist dieser z. B. als Desaktivierungsmechanismus in elektronisch angeregten Zuständen von Bedeutung. Zu nennen ist hier beispielsweise die Photostabilität der DNA. Aufgrund einer schnellen *internal conversion* besitzt der elektronisch angeregte Zustand nur eine kurze Lebensdauer, so dass es hier zu keinen photochemischen Reaktionen kommen kann. Die angeregten Zustände der DNA-Basenpaare werden über einen $\pi\pi^*$ charge-transfer Übergang deaktiviert, welcher durch einen Proton (Wasserstoff)-Transfer stabilisiert wird.^[2–5] Als Modellsystem wurde u. a. das photoprotektiv und antioxidativ wirkende 3-Hydroxyflavon (3-HF) besonders gut untersucht. Erstmals beobachtet wurde der ESPT in 3-HF fluoreszenzspektroskopisch von Kasha *et al.* in 2-Methylbutan-Lösung.^[6] In der Gasphase konnte dieses Phänomen ebenfalls nachgewiesen werden und durch Vergleich der experimentellen Daten mit (TD-) DFT-Rechnungen war eine klare strukturelle Zuordnung möglich.^[7] Als Derivat wurde ebenso 2-(2-Naphtyl)-3-hydroxychromon spektroskopisch untersucht. Auch in dieser Substanz konnte die Keto-Enol-Tautomerie mittels kombinierter IR/UV-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Frage nach einem intramolekularen ESPT stand auch im Mittelpunkt der Untersuchungen an 3-Hydroxychromon (3-HC). Es ist literaturbekannt, dass der intramolekulare ESPT in 3-HC schneller abläuft als in 3-HF.^[8,9] Ebenso ist die Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands von 3-HC unter 210 K langlebiger. Bei 150 K beträgt sie ca. 15 ns. Die Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands von 3-HF beträgt bei vergleichbarer Temperatur ca. 8

ns. Diese Aussagen beziehen sich jedoch auf Experimente in Lösung (3-Methylpentan). In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob es mittels kombinierter IR/UV-Spektroskopie und Vergleich der Spektren mit (TD-) DFT-Rechnungen gelingt, direkte strukturelle Aussagen über den elektronisch angeregten Zustand machen und eine intramolekulare Protonentransfer-Reaktion nachweisen zu können. Des Weiteren soll überprüft werden, inwiefern die Ergebnisse der Experimente in Lösung bezüglich der Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands auf die Gasphase übertragen werden können.

Tritt eine Protonentransfer-Reaktionen entlang einer Kette von Solvatmolekülen auf, so spricht man in diesem Fall von einer „protonwire“-Reaktion. Hierbei ist besonders Wasser als Solvenz von Interesse, da wässrige Lösungen die biologische Realität am genauesten beschreiben. Untersuchungen der Energetik in Zellmembranen zeigen die Bedeutung von „protonwire“-Reaktionen in biologischen Systemen.^[10,11] Um die antioxidative und photoprotektive Wirkung von Flavonen in natürlicher Umgebung exakter studieren und verstehen zu können, ist das solvatisierte Molekül von Interesse.

Nachdem es anhand von 3-Hydroxyflavon (3-HF) mittels kombinierter IR/UV-spektroskopischer Methoden erstmals gelang direkte strukturelle Informationen über einen isolierten Protonenleiter zu erhalten,^[7] zeigte sich im Molekularstrahlexperiment im Falle des 3-HF(H₂O)₂, welches hinsichtlich einer „protonwire“-Reaktion untersucht wurde, dass die IR-Spektren des elektronischen Grund- sowie des elektronisch angeregten Zustands durch das Vorhandensein der beiden stabilsten Isomere (*I* und *D*) hervorragend erklärt werden können. Diese Vermutung wird auch durch theoretische Analysen bekräftigt.^[12] Der beschriebene Fall tritt auf, wenn die Anregungsenergien zweier Isomere identisch sind und somit die isomerenselektive elektronische Anregung der R2PI-Methode nicht mehr gegeben ist. Da ein experimenteller Beweis für diese Annahme aussteht, ist es notwendig nach einer neuen Methode zu suchen, welche eine Diskriminierung der Isomere ermöglicht. Für den elektronischen Grundzustand zeigte Zwier *et al.* mit einer neuen tripelresonanten IR-IR-UV-Lochbrenn-Methode,^[13] dass eine Isomerentrennung mit einem eingestrahnten isomerenselektiven IR-Photon möglich ist. In der vorliegenden Arbeit wird erstmals eine Quadrupelresonanzspektroskopie (IR/UV/IR/UV) für den elektronisch angeregten Zustand entwickelt und angewendet, mit deren Hilfe zwischen verschiedenen Isomeren im elektronisch angeregten Zustand unterschieden werden kann. Eine Variation dieser neuen Methode lässt sich auch auf den elektronischen Grundzustand anwenden und ermöglicht ebenfalls eine Unterscheidung der vorliegenden Isomere. Eine genaue Darstellung dieser neuen Methoden ist in Kapitel 2.2.2.4 zu finden. Durch Anwenden der neuen

Quadrupelresonanz-Spektroskopie gibt es den ersten experimentellen Beweis für die in der Literatur getroffene Annahme, dass es zur elektronischen Anregung der beiden stabilsten Isomere des 3-HF(H₂O)₂ über die gleiche UV-Resonanz kommt,^[12] was zu einer Überlagerung der IR-Spektren im elektronisch angeregten Zustand führt. Basierend auf diesen Ergebnissen ist nicht nur eine Trennung der Isomere möglich, es kann auch eine eindeutige strukturelle Zuordnung, sowohl für den elektronischen Grund- wie auch für den elektronisch angeregten Zustand, getroffen werden.

Neben der beschriebenen methodischen Neuentwicklung liegt ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit auf der strukturellen Untersuchung von solvatisierten photochemisch aktiven Substanzen. Hierbei war die Mikrosolvatation von 7-Hydroxy-4-methylcoumarin (7-HC) von Interesse. Die Substanzklasse der Coumarine ist allgemein von großer biologischer Relevanz: Sie werden durch zahlreiche Pflanzen als sekundäre Pflanzenstoffe synthetisiert,^[14] darüber hinaus sind ihre Anwendungsgebiete sehr vielfältig. Sie finden u. a. Verwendung in der organischen Synthese sowie in medizinischen Produkten^[15] und besitzen auch industrielle Anwendung beispielsweise in der Photovoltaik.^[16–18] Sie werden als Farbstoffe^[18–20] eingesetzt und finden aufgrund ihrer Fluoreszenz in Farbstofflasern als Lasermedium Verwendung.^[21–24] Nasschemische Anwendung findet das in dieser Arbeit untersuchte 7-Hydroxy-4-methylcoumarin als pH-Indikator oder als Fluoreszenzindikator zum Nachweis von Calcium- sowie Kupferionen.^[25]

Erste strukturelle Untersuchungen in Molekularstrahlexperimenten mittels kombinierter IR/UV-Spektroskopie für den elektronischen Grundzustand wie auch für den elektronisch angeregten Zustand wurden bereits an den Coumarin-Derivaten Coumarin 151 (C151) und Coumarin 120 (C120) durchgeführt.^[26] Desweiteren wurden auch dihydratisierte Cluster dieser Substanzen sowie C151((CH₃)₂CO analysiert.^[26] Gegenstand von Untersuchungen waren auch die Monowassercluster von Coumarin 151 und Coumarin 152A.^[27] In der genannten Arbeit konnte die Existenz verschiedener Konformere im Molekularstrahlexperiment spektroskopisch bewiesen werden.

Solvatation und Solvatationseffekte auf molekularer Ebene sind Gegenstand zahlreicher struktureller Studien.^[28–33] Im Falle des 4-Aminophenols(H₂O)₁ konnte erstmals beobachtet werden, dass die Photoionisation die Umlagerung des Solvatmoleküls induziert.^[34,35] Dieser Effekt wurde in zeitaufgelösten dynamischen Untersuchungen näher analysiert.^[36–38] Im Fokus standen zunächst einfache aromatische, solvatisierte Modellsysteme wie Phenol oder Resorcinol. Als Solvat diente hierbei Argon. Hierbei wurde festgestellt, dass es durch

Ionisation zu einer Änderung des Bindungsmotivs kommt. Das Solvatmolekül ist im Ion nicht über das π -System des Aromaten gebunden, sondern über das Wasserstoffatom der funktionellen Gruppe.

Es ist offensichtlich, dass sich eine strukturelle Analyse des solvatisierten Moleküls besonders gut an Modellsystemen studieren lässt, die sowohl eine Elektronendonator- als auch eine Elektronenakzeptor-Gruppe besitzen. Dies ist bei dem in dieser Arbeit untersuchten 7- $\text{HC}(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n = 4-6$ der Fall. Der Fokus liegt hierbei auf strukturellen Untersuchungen des elektronischen Grundzustands und der Diskussion möglicher Struktur motive. Theoretische Untersuchungen zum elektronischen Grund- sowie zum elektronisch angeregten Zustand sind bereits literaturbekannt^[39,40] und haben gezeigt, dass im Falle von $n = 3$ die Solvatmoleküle als Brücke zwischen Carbonyl- und Hydroxylgruppe des Monomers inseriert sind.^[40] Im Fall des trihydrierten 7-Hydroxy-4-methylcoumarins ist eine Protonentransfer-Reaktion im elektronisch angeregten Zustand (ESPT) vorhergesagt.^[41] fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen in wässrigen Lösungen und in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigten bereits Hinweise für das Auftreten einer Protonentransfer-Reaktion nach elektronischer Anregung.^[21,42]

Jacquemin *et al.* haben sich in einer theoretischen Arbeit umfangreich mit der Keto-/Enol-Tautomerie in sechs Coumarin-Derivaten beschäftigt. Hier werden Strukturen für den ersten angeregten Singulett-Zustand berechnet, sowohl für die Gasphase, als auch in wässriger Umgebung.^[41] Ein detailliertere theoretische Untersuchung bezüglich verschiedener elektronischer Übergänge von diversen solvatisierten Coumarin-Derivaten wurde ebenfalls verfasst und die Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen.^[43]

Durch Anwendung kombinierter IR/UV-spektroskopischer Methoden soll in dieser Arbeit erstmals auch ein neutraler metallorganischer Komplex, sowohl im elektronischen Grund- als auch in einem elektronisch angeregten Zustand, analysiert werden.

Photochemische Reaktionen spielen in der Metallorganik eine wichtige Rolle. Zu nennen sei hier vor allem die photochemische Aktivierung von Übergangsmetall-Katalysatoren.^[44] Diese Katalysatoren finden vor allem Einsatz bei Liganden-Austauschreaktionen,^[45] Hydrierung und Hydrosilylierung von Olefinen^[46-48] als auch in der Polymerisationskatalyse.^[49-52]

Photochemisch aktivierte Reaktionen verlaufen unter deutlich milderen Bedingungen als thermisch kontrollierte. Um ein tieferes Verständnis der Wechselwirkung zwischen Übergangsmetall und organischer Substanz - und somit über die Funktion des Katalysators -

zu erlangen, bieten Untersuchungen in der Gasphase die Möglichkeit, Bindungscharakteristiken und die molekulare Struktur dieser Stoffklasse aufzuklären.

Es wurden bereits zahlreiche Sandwichkomplexe sowohl massenspektrometrisch als auch spektroskopisch charakterisiert. Als Modellsysteme eignen sich vor allem Metallocene wie Ferrocen^[53–59], Nickelocen^[55,57,58,60], Ruthenocen^[57], Kobaltocen^[58] und Osmocen^[57] sowie das in dieser Arbeit untersuchte Bis(benzol)chrom.^[61–67]

Bis(benzol)chrom dient wegen seiner geschlossenen 18-Elektronenschale und seiner hohen Symmetrie (D_{6h}), trotz seiner relativen Größe, als Prototyp dieser Substanzklasse. Es ist nach seiner Entdeckung im Jahre 1955^[68] einer der am besten in der Literatur beschriebenen Sandwichkomplexe. Ein Verständnis der Metall-Ligand-Wechselwirkungen konnte durch zahlreiche laserspektroskopische Untersuchungen wie z. B. Photoionisationsspektroskopie, Photoelektronenspektroskopie, Elektronenabsorptionsspektroskopie, ZEKE- oder auch Ein- bzw. Zwei-Photonen-MATI-Spektroskopie bis hin zu hochauflösender MATI-Spektroskopie gewonnen werden. Ebenso wurden zahlreiche quantenmechanische Berechnungen^[69–71] an diesem Komplex durchgeführt.

Direkte strukturelle Untersuchungen mittels kombinierter IR/UV-Spektroskopie, sowohl für den elektronischen Grund- als auch für den elektronisch angeregten Zustand, sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Hierbei geht es vor allem um die Untersuchung der photochemischen Aktivität in einer metallorganischen Substanz und ob es nach einer elektronischen Anregung zu einer strukturellen Änderung im elektronisch angeregten Zustand (hier: Rydberg-Zustand) kommt. Diese Frage blieb in der Literatur bislang unbeantwortet.

Der Beantwortung aller Fragestellungen dieser Arbeit liegen strukturelle Eigenschaften der untersuchten Moleküle zu Grunde. Hierzu werden verschiedene spektroskopische Methoden in der Gasphase angewendet. Durch einen Vergleich mit theoretischen Untersuchungen ist eine Aufklärung der Struktur möglich.

Die Ergebnisse sind in Kapitel 3 der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und diskutiert.

2. Experimenteller Aufbau

Sämtliche Experimente, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurden in einer differentiell gepumpten Molekularstrahlapparatur durchgeführt. Deren Aufbau, die spektroskopische Methoden, als auch die verwendeten Lasersysteme werden im Folgenden beschrieben.

2.1 Molekularstrahlapparatur

Die differentiell gepumpte Apparatur besteht aus drei Kammern. In der ersten Kammer befindet sich die Probenezufuhr. Sie besteht aus einem heizbaren Edelstahlgehäuse, in welches die meist feste Probensubstanz in einem Glastiegel eingesetzt wird. Daran ist eine ebenfalls heizbare Pulsdüse (Fa. General Valve Iota One, Series 9, $T_{\max} = 220\text{ °C}$) befestigt. Das Trägergas (Helium oder Neon, $p = 1,8 - 2\text{ bar}$) wird über die geheizte Probensubstanz geleitet und mit einer Frequenz von 10 Hz ins Vakuum expandiert. Die Pulsdüse kann während der Messung durch einen Schrittmotor in alle drei Raumrichtungen verstellt werden. Zudem ist eine Verkipfung in horizontaler und vertikaler Richtung möglich. Die Öffnungsdauer der Pulsdüse lässt sich in Abhängigkeit vom Druck ebenfalls variieren und beträgt bei den durchgeführten Messungen durchschnittlich 250 μs .

Das Vakuum in dieser Kammer wird durch eine zweistufige Öldrehschieberpumpe ($65\text{ m}^3/\text{h}$, Alcatel), einer Wälzkolbenpumpe ($250\text{ m}^3/\text{h}$, Alcatel) und einer nachgeschalteten Öldiffusionspumpe (Pumpvolumen: 3000 l/s; DI 3000; Fa. Leybold) erzeugt. Bei ausgeschalteter Pulsdüse wird ein Druck von $8 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ erreicht. Wird die Pulsdüse eingeschaltet, so wird bei einem Druck von ca. $3 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$ gearbeitet.

Die zweite Kammer ist durch einen Skimmer (Apertur: 1mm, Hersteller: Beam Dynamics) von der Expansionskammer getrennt. Hier werden durch Calciumfluorid-Fenster die Laserstrahlen eingekoppelt. Abhängig vom Experiment sind dies bis zu vier verschiedene Laserstrahlen. Die zweite Kammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (Turbovac 1000, Leybold) evakuiert. Für diese Pumpe werden dieselben Vorpumpen wie für die Öldiffusionspumpe der Expansionskammer verwendet. Bei eingeschalteter Pulsdüse beträgt der Druck in dieser Kammer ca. $1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$.

Nach erfolgter Photoionisation und Durchlaufen einer feldfreien Driftstrecke, werden die Kationen mittels einer Wiley-McLaren-Anordnung in das Flugzeitmassenspektrometer

beschleunigt. Diese dritte Kammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (Turbovac 361, Leybold) evakuiert. Als Vorpumpe dient eine zweistufige Öldrehschieberpumpe ($8 \text{ m}^3/\text{h}$; D8B; Fa. Leybold). Bei Durchführung der Experimente beträgt der Druck in dieser Kammer ca. $2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Die Ionen werden durch einen MCP-Detektor detektiert, das Signal verstärkt (HVA-200M-40-B, 40dB, Fa. Femto) und mittels digitalem Oszilloskop (TDS 520A, Tektronix) visualisiert. Die Daten werden über IEEE-Standard auf einen Computer übertragen und durch ein auf Labview basierendes Messprogramm („Messen2000“) verarbeitet.

Ein schematischer Aufbau der verwendeten Molekularstrahlapparatur ist in Abbildung 1 gegeben.

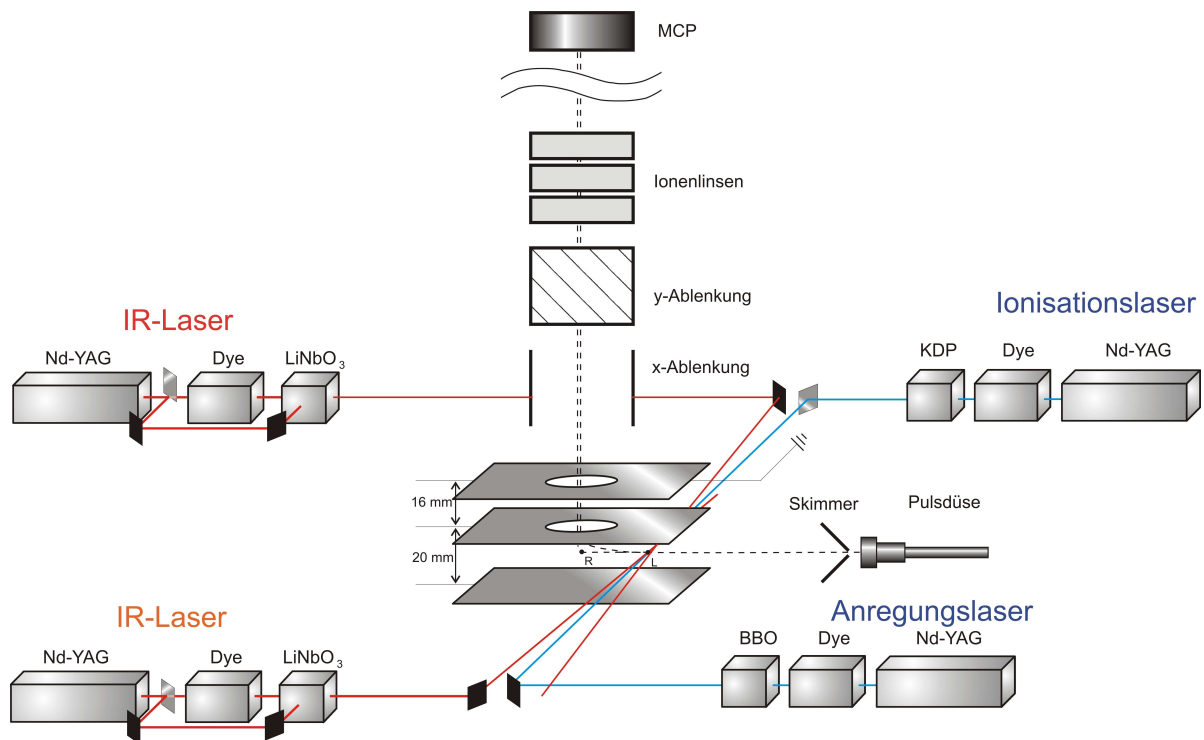


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur

Alle Experimente werden gepulst in einem 10 Hz-Takt durchgeführt. Als Master-Trigger und somit zeitlicher Nullpunkt dient die Pulsdüsensteuerung, folglich sind alle weiteren Zeiten vom Öffnen der Pulsdüse abhängig. Der zeitliche Versatz wird von bis zu drei digitalen 4-Kanal-Verzögerungs/Puls-Generatoren (DG535, Stanford Research Systems) erzeugt. Eine Übersicht der eingestellten Verzögerungen ist im Anhang zu finden.

Abbildung 2 zeigt ein Foto der Probenzuführung. Hier ist eine „Doppeltopfanordnung“ abgebildet, d. h. es können zwei Substanzen in die Vakuumapparatur eingebracht werden. In der Anordnung auf dem Foto ist jedoch nur der vordere Probentopf angeschlossen, nur hier sind Heizwiderstand und die Thermocoax-Heizelemente leitend verbunden. Die Pulsdüse ist ebenfalls heizbar, wodurch ein Temperaturgradient erzeugt werden kann und somit ein Auskondensieren der Probensubstanz verhindert wird. Das Zahnrad dient zur Verstellung des Pulsdüsenflansches.

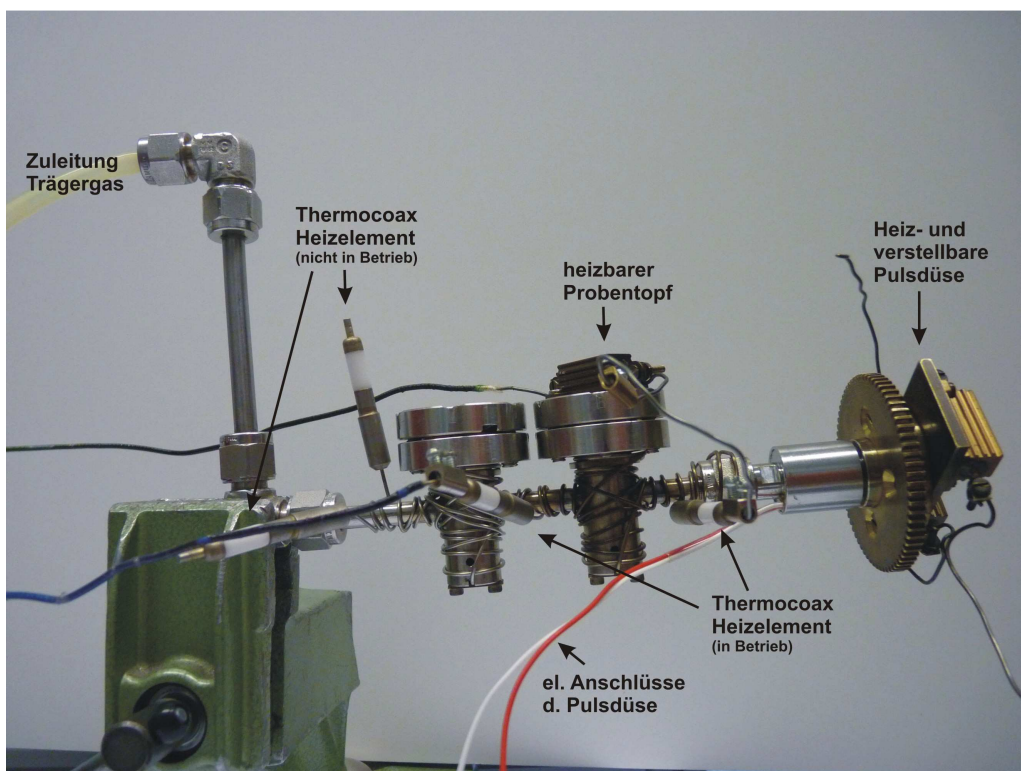


Abbildung 2: Aufbau der Probenzuführung

2.2 Spektroskopische Techniken

Im Folgenden werden die verwendeten spektroskopischen Methoden beschrieben. In den gezeigten Termschemata werden einheitlich UV-Photonen in blau, IR-Photonen in rot (durchstimmbare) und orange (festfrequent) dargestellt.

2.2.1 Resonante-2-Photonen-Ionisation^[72-74]

Der Nachweis der Probenmoleküle erfolgt nicht als neutrales Teilchen, sondern als Kation. Um diese zu generieren, bedient man sich der resonanten 2-Photonen-Ionisation (R2PI). Hierbei regt ein Photon das Molekül in einen Schwingungszustand eines elektronisch angeregten Zustands an. Dieser Prozess ist sehr effizient, wenn die elektronische Anregung resonant erfolgt. Die Ionisation erfolgt durch ein zweites Photon, d. h. der Prozess der Ionisation kann als zwei Einphotonen-Prozesse angesehen werden. Werden für Anregung und Ionisation Photonen gleicher Energie verwendet, also zwei Photonen der gleichen Wellenlänge, so spricht man von einem „Einfarben-Prozess“. Unterscheidet sich die Energie beider Photonen, so spricht man von einem „Zweifarbigen-Prozess“.

Wird der Anregungslaser durchgestimmt und das Ionensignal in Abhängigkeit von Anregungswellenlänge aufgetragen, so erhält man das „Resonant-2-Photon-Ionization“-Spektrum (R2PI). Mit diesem lassen sich die Anregungsenergien für verschiedene elektronische und vibronische Übergänge von allen im Molekularstrahl vorhandenen Isomeren des Moleküls bestimmen.

Es ist sicherzustellen, dass die Energie des zweiten Photons für eine Ionisation des Moleküls ausreicht. Das Termschema für diesen Vorgang ist in Abbildung 3 gezeigt.

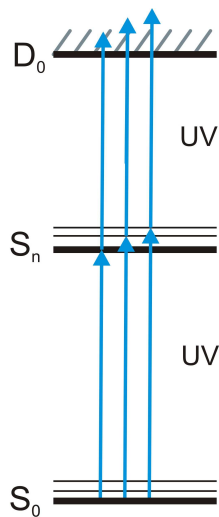


Abbildung 3: Termschema R2PI

Ein Vorteil der R2PI-Methode liegt in der Isomerenselektivität. Da die elektronischen Übergänge isomerenspezifisch sind, kann durch festfrequentes resonantes Einstrahlen eines Lasers gezielt ein elektronischer Übergang eines Isomers angeregt werden. Hierdurch kommt es zur Ionisation dieses einen Isomers.

Wird der Anregungslaser festfrequent resonant eingestrahlt und der zweite Laser durchgestimmt, lässt sich, sobald das Ionisationspotential (IP) überschritten ist, die Ionenstromkurve messen. Das Termschema zur Messung der Ionenstromkurve ist in Abbildung 4 gegeben.

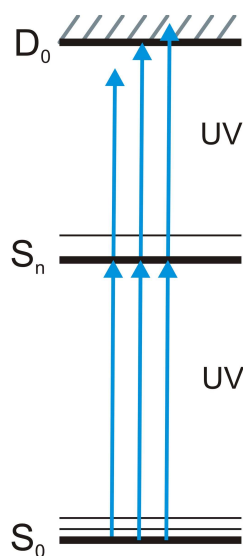


Abbildung 4: Termschema Ionenstromkurve

Hierbei wird der Ionenstrom in Abhängigkeit der Ionisationswellenlänge aufgetragen. Aus diesem Spektrum ist somit das IP eines Moleküls bestimmbar. Diese Methode zur Ermittlung des IP ist jedoch mit Ungenauigkeit behaftet. Abhängig von der untersuchten Substanz kann die Kurve einen Anstieg über wenige Wellenzahlen bis hin zu 100 cm^{-1} betragen. Eine exaktere Möglichkeit zur Bestimmung stellt die „Mass Analyzed Threshold Ionization“-Methode (MATI) dar, welche in Kapitel 2.2.3 ausführlich beschrieben wird.

2.2.2 Kombinierte IR/UV-Techniken

In dieser Arbeit wurden verschiedene kombinierte IR/UV-Techniken verwendet. Diese wurden sowohl zur Messung des IR-Spektrums für den elektronischen Grundzustand (IR/R2PI), als auch zur Messung des IR-Spektrums für einen elektronisch angeregten Zustand (UV/IR/UV-Methode) verwendet. Des Weiteren wurde eine IR/IR-Lochbrenn-Methode und erstmals eine neue Quadrupel-Resonanztechnik zur isomerenselektiven Messung des IR-Spektrums in einem elektronisch angeregten Zustand angewandt. Diese kombinierten IR/UV-Methoden werden im Folgenden erläutert.

2.2.2.1 IR/R2PI-Spektroskopie^[75–79]

Um die IR/R2PI-Methode durchzuführen, wird zunächst durch resonante Zwei-Photonenionisation ein konstantes Ionensignal erzeugt. Das IR-Spektrum des zu untersuchenden Moleküls wird durch einen zeitlich vor dem Anregungslaser eingestrahlt und durchgestimmten IR-Laser gemessen. Regt der IR-Laser resonant eine Schwingung des Moleküls im elektronischen Grundzustand an, wird der vibratorische Grundzustand des Moleküls depopuliert. Dies hat zur Folge, dass durch den UV-Anregungslaser weniger Moleküle elektronisch angeregt werden können, was zu einer Abnahme des Ionensignals führt. Ein Termschema dieser IR/R2PI-Methode ist in Abbildung 5a gezeigt.

2.2.2.2 UV/IR/UV-Spektroskopie^[26,80,81]

Die Messung des IR-Spektrums eines elektronisch angeregten Zustands gelang erstmals Ebata *et al.*^[80] mittels IR/Fluoreszenz-Spektroskopie. Diese Doppelresonanztechnik ist jedoch nicht massenselektiv.

Eine Möglichkeit, das IR-Spektrum eines elektronisch angeregten Zustands massen- und isomeren selektiv zu messen, bietet die UV/IR/UV-Methode. Ein Termschema dieser spektroskopischen Methode ist in Abbildung 5b gegeben. Hierbei werden die Probenmoleküle aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands resonant in einen Schwingungszustand eines betrachteten elektronisch angeregten Zustands überführt. Mit einem zeitlichen Versatz, welcher abhängig von der Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands ist, wird der zweite Laser zur Ionisation eingestrahlt. So kann ein konstantes Ionensignal generiert werden. Ein IR-Laser wird nun zeitlich nach dem Anregungs- und vor dem Ionisationslaser eingestrahlt und durchgestimmt. Kommt es zu einer resonanten Anregung einer Schwingung im elektronisch angeregten Zustand, so wird der vibratorische Grundzustand depopuliert und es können weniger Moleküle durch den Ionisationslaser ionisiert werden. Es ist wieder eine Abnahme des Ionensignals zu beobachten.

Kommt es durch Einstrahlen des Anregungslasers zu einer Protonentransfer-Reaktion (ESPT), so ist dies mittels UV/IR/UV-Spektroskopie nachweisbar.^[7] Diese Methode eignet sich ebenfalls zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung eines Triplett-Zustands nach *intersystem crossing* (ISC) und wurde bereits für Xanthon angewandt.^[82] Der durchstimmbare IR-Laser sowie der Ionisationslaser regen daher aus dem elektronisch angeregten Zustand der protonentransferierten Struktur bzw. des Triplett-Zustands an. Das entsprechende Termschema ist in Abbildung 5c gezeigt.

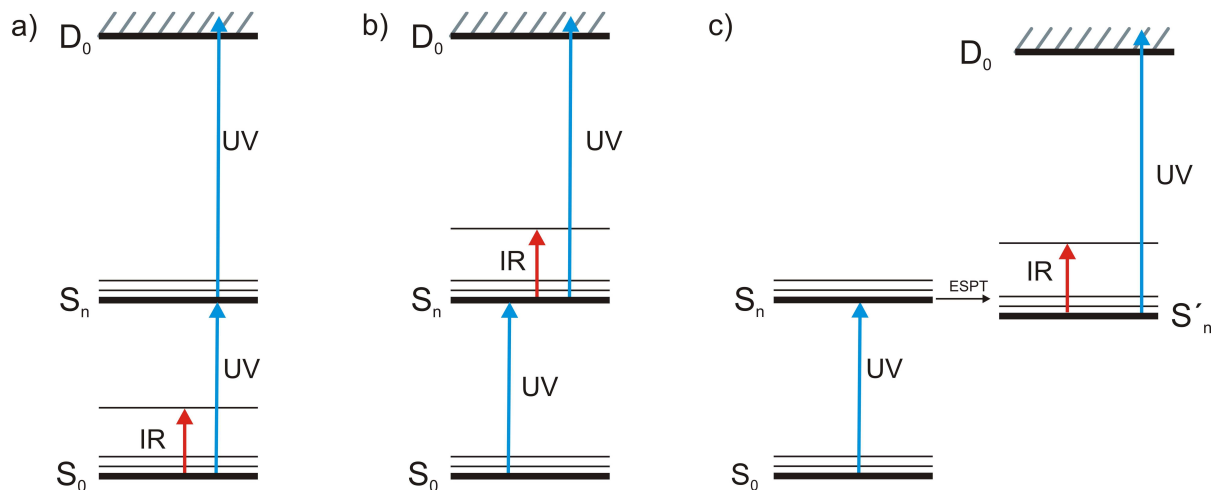


Abbildung 5: Termschema der Tripelresonanztechniken

- a) IR/R2PI-Spektroskopie
 b) UV/IR/UV-Spektroskopie
 c) UV/IR/UV-Spektroskopie nach ESPT-Reaktion

2.2.2.3 IR/IR/R2PI-Spektroskopie

Sollte es bei der R2PI-Spektroskopie durch Überlagerung elektronischer Zustände zur Anregung von zwei oder mehr Isomeren kommen (siehe Kapitel 2.2.1), so wird durch die IR/R2PI-Methode das überlagerte IR-Spektrum der ionisierten Isomere gemessen. Durch das Einstrahlen eines zweiten IR-Lasers kann jedoch ein Isomer diskriminiert werden (siehe Abbildung 6).^[13] Diese Technik wird auch als IR/IR-Lochbrenn-Methode bezeichnet.

Zunächst wird eine Technik zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung des elektronischen Grundzustands beschrieben (IR/IR/R2PI). Es wird durch die R2PI-Technik ein konstantes Ionensignal erzeugt, anschließend wie bei der IR/R2PI-Spektroskopie beschrieben ein IR-Spektrum gemessen. In diesem Spektrum überlagern jedoch die IR-Spektren von z. B. zwei Isomeren. Sind die IR-Spektren der Isomere nicht identisch und ist eine Bande einem Isomer zuzuordnen, so wird nun zeitlich vor dem durchstimmbaren IR-Laser ein, auf die zuordenbare Schwingungsresonanz, festfrequenter IR-Laser eingestrahlt und der entsprechende Übergang angeregt. Somit wird der vibratorische Grundzustand des zugehörigen Isomers depopuliert. Dadurch steht dieses Isomer nicht für eine IR-spektroskopischen Untersuchung durch den durchstimmbaren IR-Laser zur Verfügung. Dies

hat zur Folge, dass die Absorptionsintensität im IR-Spektrum bei allen zu diesem Isomer gehörigen Banden verringert ist (siehe auch Abbildung 11). Werden die Spektren aufeinander normiert, so ist anhand der Absorptionsintensitäten eine Zuordnung zu den Isomeren möglich. Bei einer vollständigen Depopulation des Schwingungsgrundzustands von Isomer A durch den festfrequent eingestrahlten IR-Laser, ist durch den darauf folgenden IR/R2PI-Prozess ein reines IR-Spektrum von Isomer B zu messen.

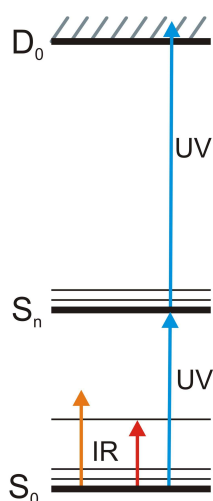


Abbildung 6: Termschema IR/IR/R2PI

2.2.2.4 IR/UV/IR/UV-Spektroskopie

Kommt es bei der R2PI-Technik durch gleiche elektronische Übergänge zur Anregung von mehr als einem Isomer, so überlagern auch die IR-Spektren des elektronisch angeregten Zustands der Isomere. Da die beschriebene IR/IR/R2PI-Technik nur zur Isomerentrennung im elektronischen Grundzustand angewendet werden kann, musste eine neue Methode zur isomerenselektiven Messung des IR-Spektrums für den elektronisch angeregten Zustand entwickelt werden. Diese Technik stellt die in dieser Arbeit neu entwickelte und erstmals angewandte Technik der Quadrupel-Resonanz-Spektroskopie dar (siehe Abbildung 7). Sie ermöglicht die Trennung zweier Isomere im elektronischen Grundzustand um anschließend eine Zuordnung der IR-Banden für den elektronisch angeregten Zustand treffen zu können (IR/UV/IR/UV).

Die Isomerenselektion im elektronischen Grundzustand wird durch einen festfrequent eingestrahlten IR-Laser durchgeführt, der resonant eine Schwingung eines Isomers anregt und so dessen vibratorischen Grundzustand depopuliert. Durch den nun eingestrahlten UV-Laser kommt es ausschließlich zur elektronischen Anregung des verbliebenen Isomers. Nach der erfolgten isomerenreinen Anregung kann nun der durchstimmbare IR-Laser eingestrahlt werden und so ein IR-Spektrum des elektronisch angeregten Zustands des verbliebenen Isomers gemessen werden. Der Nachweis erfolgt wiederum als Ion. Auch in diesem Fall kann es zu einer vollständigen Depopulation des Schwingungsgrundzustands im S_0 des betroffenen Isomers kommen, was zu einem reinen IR-Spektrum des elektronisch angeregten Zustands des verbliebenen Isomers führt.

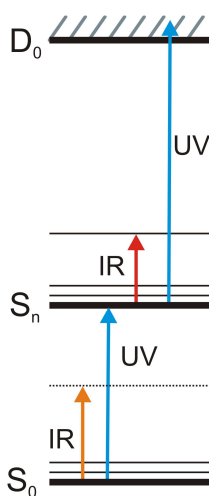


Abbildung 7: Termschema der neuen IR/UV/IR/UV-Methode

2.2.3 Mass-Analyzed-Threshold-Ionization (MATI)

Eine sehr exakte Methode Ionisationspotentiale eines Moleküls zu bestimmen bietet die „Mass-Analyzed-Threshold-Ionization“-Spektroskopie (MATI).^[83] Diese Methode ist ähnlich zur „Pulsed Field Ionization - Zero Field Energy“ (PFI-ZEKE)-Spektroskopie.^[84–87] Sowohl bei MATI- als auch bei PFI-ZEKE-Spektroskopie findet die Ionisation durch ein äußeres elektrisches Feldes aus langlebigen Rydberg-Zuständen statt, die energetisch dicht unter dem IP und den Schwingungszuständen des Kations liegen. Dieser Bereich wird auch als „magic region“ bezeichnet. Das entsprechende Termschema ist in Abbildung 8 gezeigt.

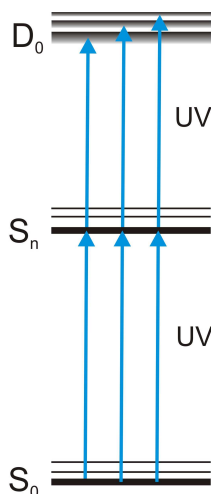


Abbildung 8: Termschema MATI-Spektroskopie

Die experimentelle Vorgehensweise zur Messung eines MATI-Spektrums wird im Folgenden beschrieben: Ein UV-Photon regt festfrequent resonant einen elektronischen Übergang an. Nach erfolgter elektronischer Anregung wird ein durchstimmbarer Ionisations-Laser eingestrahlt. Auf diese Weise werden Rydberg-Neutrale, direkte Elektronen und Ionen erzeugt. Durch Anlegen eines gepulsten, elektrischen Feldes (Feldstärke 1-2 V/cm) 100 ns nach Einstrahlen des Ionisationslasers lassen sich die Rydberg-Neutralen von den direkten Elektronen und Ionen abtrennen. Die Ionen werden in ein Flugzeitmassenspektrometer beschleunigt und massenselektiv analysiert.

Der Stark-Effekt ist ursächlich für das Aufspalten der Rydberg-Zustände gleicher Hauptquantenzahl n in rote sowie blaue Starkzustände. Aufgrund der hohen Zustandsdichte

an Rydberg-Zuständen, sowie der zusätzlichen Aufspaltung in Stark-Zustände, kommt es zu zahlreichen Ionisationskanälen.^[88,89]

Das Absinken des Ionisationspotentials ist abhängig von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes und muss daher um dieses korrigiert werden. Dabei ist zwischen zwei Fällen zu unterscheiden: dem diabatischen und dem adiabatischen Fall. Unter einem adiabatischen Prozess versteht man einen Vorgang, bei dem ein System nach Veränderung seiner Energieniveaus in einem einzigen definierten Zustand vorliegt. Als diabatischen Prozess bezeichnet man hingegen einen Vorgang, der zu verschiedenen Endzuständen führt oder dessen Endzustand aus einer Überlagerung verschiedener Zustände besteht. Vergleicht man die Geschwindigkeiten dieser Prozesse, so ist der adiabatische langsam, der diabatische Prozess sehr schnell.^[90]

Im Fall der Rydberg-Zustände kann es durch das Anlegen einer elektrischen Feldes zu einer Kreuzung zwischen l (m_l)-Niveaus verschiedener Hauptquantenzahlen n kommen.^[91] Steigt das elektrische Feld unendlich langsam an (z. B. konstantes elektrisches Feld), so tritt der adiabatische Fall (adiabatische Ionisation) ein, ändert sich das Feld schnell so liegt eine diabatische Ionisation vor.

Das Absinken des Ionisationspotentials in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke F lässt sich nun wie folgt berechnen^[92,93]:

$$\text{für den diabatischen Fall:} \quad 4\sqrt{F} \quad (\text{Vcm}^{-1}) \quad (1)$$

$$\text{für den adiabatischen Fall:} \quad 6\sqrt{F} \quad (\text{Vcm}^{-1}) \quad (2)$$

Für die Experimente in dieser Arbeit kann der Fall der diabatischen Ionisation angenommen werden.

2.3 Lasersysteme

Bei der Durchführung der Experimente werden bis zu vier Laser benötigt. Die beiden zur Verfügung stehenden UV-Laser-Systeme sowie die beiden IR-Laser-Systeme sollen im Folgenden beschrieben werden:

Das zur spektroskopischen Untersuchung benötigte UV-Licht wird durch die zweite, bzw. dritte Harmonische (532 nm, bzw. 355 nm) zweier Nd:YAG-Laser (HY 750, Lumonics; HY 1200, Lumonics) erzeugt, die einen Farbstofflaser (Cobra-Stretch, Sirah; HD 300, Lumonics) pumpen. Die durch den Farbstofflaser generierte Strahlung im sichtbaren Bereich wird abhängig von der Wellenlänge durch einen BBO- oder KDP-Kristall verdoppelt.

Zur Erzeugung des IR-Lichts stehen zwei baugleiche IR-Laser-Systeme zur Verfügung, deren schematischer Aufbau in Abbildung 9 gezeigt ist. Beide Lasersysteme funktionieren nach dem „difference frequency mixing“/„optical parametrical amplification“ (DFM/OPA) - Prinzip welches detailliert in der Literatur beschrieben ist.^[94]

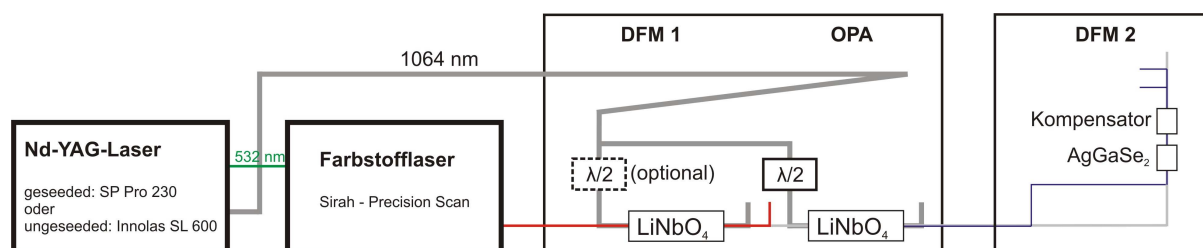


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der IR-Lasersysteme

Die zweite Harmonische (532nm) eines - im Falle des ersten IR-Lasersystems geseedeten Nd:YAG-Laser (Pro 230, Spectra-Physics) - pumpt einen Farbstofflaser (Precision Scan, Sirah). Als Farbstoffe werden Styryl 8 bzw. Styryl 9 verwendet. Dadurch ist der Wellenlängenbereich von 735 bis 833 nm zugänglich. Die so erzeugte Wellenlänge wird in einem ersten Differenz-Frequenz-Mischprozess (DFM 1; LiNbO₃-Kristall (Fläche: 16x11 mm², Länge: 30 mm)) mit der Fundamentalen des Pumplasers (1064 nm) abgemischt. Eine $\lambda/2$ -Platte im Pumplaser Pro 230 ermöglicht die Einstellung des optimalen Verhältnisses zwischen 1064 nm und 532 nm, welches für die Effizienz der nichtlinearen Prozesse von

Bedeutung ist. Durch diesen Prozess wird Licht im Bereich $2600\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$ erzeugt und mittels zwei dichroitischen Spiegel von Fundamentaler und Farbstofflaser-Wellenlänge abgetrennt. In einem zweiten nicht-linearen Prozess (optical parametrical amplification; OPA) werden die DFM-Strahlung und die Fundamentale des Pumplasers in einem LiNbO_3 -Kristall (Fläche: $11 \times 13\text{ mm}^2$, Länge 50 mm) überlagert. Hierdurch kommt es zu einer Intensitätsverstärkung der DFM 1-Strahlung. In diesem Prozess entsteht eine zweite Wellenlänge im Bereich von $5200\text{ bis }6800\text{ cm}^{-1}$ welche als *Signal* bezeichnet wird.

Durch einen zweiten Differenz-Frequenz-Mischprozess (DFM 2) kann IR-Licht im Bereich $600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ erzeugt werden.^[79,94] Hierfür werden die aus dem OPA-Prozess hervorgehenden *Signal*- und *Idler*-Wellenlängen ($5200\text{--}5600\text{ cm}^{-1}$ bzw. $3800\text{--}4200\text{ cm}^{-1}$) überlagert und in einem AgGaSe_2 -Kristall (Fläche: $9,3 \times 7,2\text{ mm}^2$; Länge 18 mm) gemischt.

Eine Übersicht der Energien der einzelnen Prozesse ist in Tabelle 1 zu finden.

Tabelle 1: Charakterisierung des geseedeten IR-Lasersystems

Prozess	Wellenlänge	Energie	Bemerkung
Input Farbstofflaser	532 nm	235 mJ	
Output Farbstofflaser	764 nm	35 mJ ¹	λ /Platte für nichtlineare Prozesse optimiert
Input DFM 1	1064 nm	125 mJ	
Output DFM 1	3460 cm^{-1}	1,2 mJ	
Input OPA	1064 nm	260 mJ	
Output OPA	3460 cm^{-1}	15 mJ	<i>Idler</i>
Output OPA	3460 cm^{-1}	40 mJ ²	<i>Signal + Idler</i> ; Wellenlängenangabe <i>Idler</i>

Im Falle des zweiten IR-Lasersystems welches im Rahmen der Promotion in Betrieb genommen wurde, wird ein nicht geseedeter Nd:YAG-Laser (SpitLight 600; Innolas) als Pumplaser verwendet. Durch Verwendung unterschiedlicher Pumplaser werden zur Optimierung der folgenden nichtlinearen Prozesse verschiedene Pumpenergien eingestellt

¹ Der Farbstofflaser bedarf einer neuen Halterung der Oszillatorküvette. Dadurch wäre wieder ein Output von mind. 60 mJ bei voller Pumpleistung möglich

² Durch den erhöhten Output des Farbstofflasers könnte wieder eine Gesamtenergie (*Signal + Idler*) von ca. 50 mJ erreicht werden.

bzw. Energien der erzeugten Strahlungen erzielt. Eine Übersicht der Energien des ungeseedeten Lasersystems ist in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2: Charakterisierung des ungeseedeten IR-Systems

Prozess	Wellenlänge	Energie	Bemerkung
Input Farbstofflaser	532 nm	180 mJ	
Output Farbstofflaser	764 nm	43 mJ	Effizienz (Farbstoff): 24 %
Input DFM 1	1064 nm	90 mJ	
Output DFM 1	3460 cm ⁻¹	2,9 mJ	
Input OPA	1064 nm	172 mJ	
Output OPA	3460 cm ⁻¹	10 mJ	<i>Idler</i>
Output OPA	3460 cm ⁻¹	32 mJ	<i>Signal +Idler</i> Wellenlängenangabe <i>Idler</i>

Ein Vergleich der beiden Lasersysteme zeigt, dass das hier angewandte Prinzip (DFM/OPA) zur Erzeugung von IR-Licht unabhängig vom Pumplaser einen hohen Output liefert und zuverlässig funktioniert. Ein weiterer Vorteil des DFM/OPA-Prinzips liegt in den leicht divergent einzustellenden Laserstrahlen, hierdurch wird die Bildung von Fokussen verhindert. Durch Verwendung eines geseedeten Pumplasers (Pro 230, Spectra-Physics) wird eine Auflösung von $<0,1 \text{ cm}^{-1}$ erreicht, ohne Seeder beträgt diese $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$. Eine Größe, die bei der Messung von IR-Spektren in elektronisch angeregten Zuständen u. a. eine Rolle spielt, ist die Pulsbreite. Sie beeinflusst den gemessenen Anteil von Schwingungen im elektronischen Grundzustand. Je schmaler die Pulsbreite ist, desto geringer ist auch dieser Anteil. Im Falle des Spectra-Physics Pro 230 beträgt diese ca. 10 ns, die Pulsbreite des Innolas SpitLight 600 hingegen 6-7 ns.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit photochemisch aktiven Substanzen, deren strukturellen Änderung nach elektronischer Anregung sowie der strukturellen Analyse von mikrosolvatisierten Systemen in der Gasphase.

Die Messungen an 3-Hydroxyflavon(H_2O)₂ wurden zur Trennung von zwei Isomeren im elektronischen Grund- und im elektronisch angeregten Zustand im Falle von identischen Anregungsenergien durchgeführt. Hierzu wurde eine neue spektroskopische Methode entwickelt und erstmals angewandt.

Desweiteren wurde der elektronische Grund- sowie der elektronisch angeregte Zustand von 3-Hydroxychromon (3-HC) untersucht. Mittels kombinierter IR/UV-spektroskopischer Methoden soll die Frage geklärt werden, ob es nach erfolgter elektronischer Anregung zu einer Protonentransfer-Reaktion (ESPT) kommen wird.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit wurde auf die Mikrosolvatation von 7-Hydroxy-4-methylcoumarin (7-HC) gelegt. Hierbei wurde eine strukturelle Analyse von Clustern mit vier, fünf und sechs angelagerten Wassermolekülen durchgeführt. Es werden verschiedene Strukturen und Strukturmotiv für die einzelnen Cluster-Größen diskutiert.

Mit Bis(benzol)chrom wurde auch ein metallorganischer Sandwichkomplex mittels kombinierter IR/UV-Spektroskopie sowohl im elektronischen Grund- als auch in einem Rydbergzustand untersucht. Es soll die Frage einer strukturellen Änderung nach elektronischer Anregung geklärt werden. Anhand dieser Modellsubstanz soll ein tieferes Verständnis der photochemischen Aktivität dieser Substanzklasse gewonnen werden.

Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln dargestellt und diskutiert.

3.1 3-Hydroxyflavon(H_2O)₂

Im Mittelpunkt der Untersuchungen von $3\text{-HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ stand die Frage, ob im Molekularstrahlexperiment zwei Isomere identische Anregungsenergien besitzen und es somit zu keiner isomerenselektiven elektronischen Anregung durch die R2PI-Methode kommen kann. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen des elektronischen Grundzustands sowie des elektronisch angeregten Zustands geben im Vergleich mit (TD-)DFT-Rechnungen eindeutige Hinweise auf eine Überlagerung der IR-Spektren der beiden stabilsten Isomere *I* und *D*.^[12], ihre Struktur ist in Abbildung 10 gezeigt.

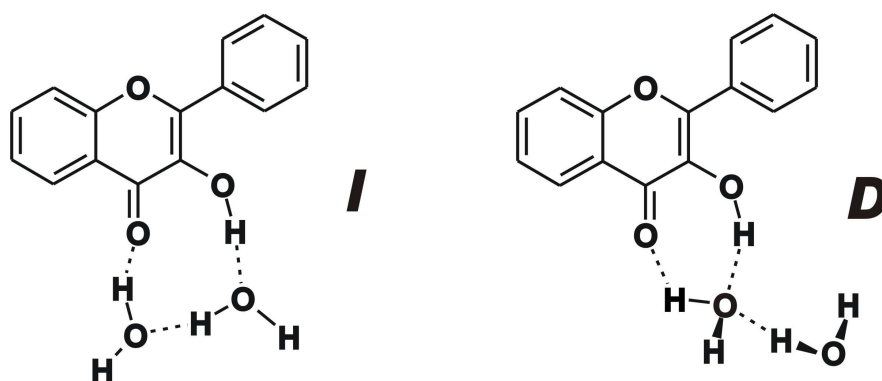


Abbildung 10: Isomere des $3\text{-HF}(\text{H}_2\text{O})_2$ ^[12]

Unter dieser Annahme sind die IR-Spektren hervorragend zu interpretieren. Im elektronischen Grundzustand werden die Banden bei 3187 cm^{-1} sowie 3523 cm^{-1} dem Isomer *I* zugeordnet. Struktur *D* konnte die Bande bei 3451 cm^{-1} zugeordnet werden. Zu einer Überlagerung von Banden beider Isomere kommt es bei 3336 cm^{-1} . Auch die Absorption bei 3719 cm^{-1} kann durch eine Überlagerung von Banden beider Isomere erklärt werden.

Das IR-Spektrum des elektronisch angeregten Zustands zeigt ebenso eindeutige Hinweise für eine Überlagerung der IR-Spektren der Isomere *D* und *I*. Betrachtet man den Bereich von $2700\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$, so wurden experimentell zwei Banden gefunden. Die theoretischen Untersuchungen zeigen jedoch, dass beide Isomere in diesem Bereich nur eine Bande aufweisen. Im Bereich der freien OH-Streckschwingungen von $3600\text{ bis }3800\text{ cm}^{-1}$ sind im IR-Spektrum des elektronisch angeregten Zustands zwei Banden zu finden. Hier weist das

berechnete Spektrum von Struktur *D* zwei Banden auf, genau wie Isomer *I*. Die Banden sind jedoch nahezu isoenergetisch.

Geht man nun von einer Überlagerung der Spektren beider Isomere aus, so wurde die Bande bei 2765 cm^{-1} Isomer *I* zugeordnet, die bei 2850 cm^{-1} Isomer *D*. Für den Bereich der freien OH-Streckschwingungen bedeutet dies, dass die Bande bei 3683 cm^{-1} einzig Isomer *D* zugeordnet wird. Die Bande bei 3715 cm^{-1} wird einer Überlagerung eines Schwingungsübergangs von Isomer *D* sowie der beiden nahezu identischen Übergänge von Struktur *I* zugeschrieben. Ein experimenteller Beweis für diese Annahmen stand noch aus.

Zur Überprüfung war die Entwicklung einer neuen spektroskopischen Technik notwendig, der IR/UV/IR/UV-Quadrupelresonanz-Methode. Die Ergebnisse für die Anwendung auf den elektronischen Grund- sowie auf den elektronisch angeregten Zustand werden im Folgenden zusammengefasst. Eine detailliertere Beschreibung befindet sich als Entwurf einer Publikation im Anhang dieser Arbeit.

3.1.1 Der elektronische Grundzustand

Zur Klärung der Frage, ob im Molekularstrahlexperiment zwei Isomere aufgrund überlagernder Anregungsenergien vorliegen, wird eine Quadrupelresonanztechnik verwendet. Da die IR-Absorptionen von $3\text{-HF(H}_2\text{O)}_2$ bekannt und publiziert sind,^[12] kann man sich auf den Bereich von 3050 cm^{-1} bis 3600 cm^{-1} mit vier Banden (3187 , 3336 , 3451 und 3523 cm^{-1}) konzentrieren. Die Absorption bei 3719 cm^{-1} wird nicht weiter betrachtet, da sie sowohl beim Vorliegen eines, als auch bei der Überlagerung der Spektren zweier Isomere, auftaucht. Eine nähere spektroskopische Untersuchung ist daher nicht hilfreich.

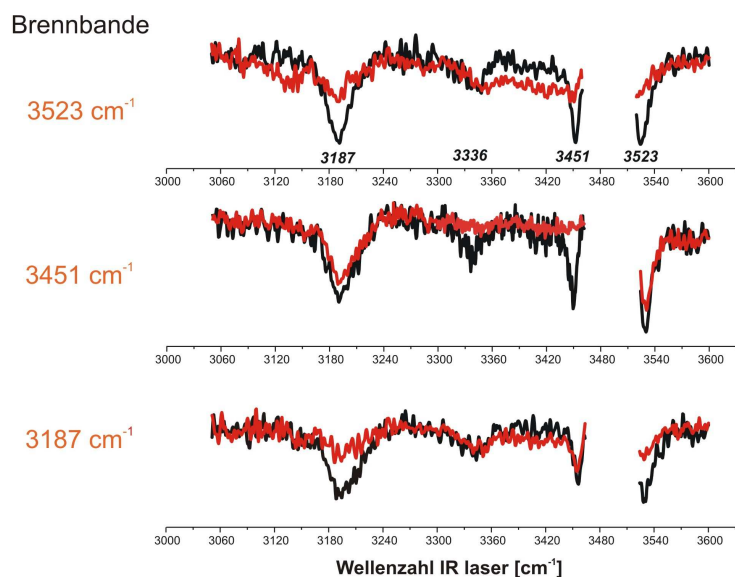


Abbildung 11: Vergleich der IR/R2PI und IR/IR/R2PI-Spektren von 3-HF(H₂O)₂ für verschiedene Brennbanden im elektronischen Grundzustand

Es wird das IR/R2PI-Spektrum im genannten Bereich gemessen. Um den Einfluss eines zeitlich vorausgehend eingestrahlten IR Lasers untersuchen zu können, welcher eine Isomerenselektion erzwingt (siehe Kap. 2.2.2.3), wird das IR/IR/R2PI Spektrum gemessen. Beide Spektren werden normiert und anschließend die relative Bandenintensität verglichen. Dieses ist in Abbildung 11 gezeigt. In schwarz ist das IR/R2PI-Spektrum dargestellt, in rot die IR/IR/R2PI-Spektren in Abhängigkeit der jeweiligen „Brennbanden“. Die Untersuchungen wurden für drei verschiedenen „Brennbanden“ (3523, 3451 und 3187 cm⁻¹) durchgeführt.

Wird der Brennlaser mit einer Wellenlänge von 3523 cm⁻¹ eingestrahlt, so ist eine Abnahme der Bandenintensität bei 3187, 3451 und 3523 cm⁻¹ zu beobachten. Auf der Bande bei 3336 cm⁻¹ ist kein Einfluss durch den Brennlaser festzustellen.

In einem weiteren Experiment wird der Brennlaser mit einer Wellenlänge von 3187 cm⁻¹ eingestrahlt. Ein Einfluss durch diesen Laser ist im IR/R2PI Spektrum bei 3187, 3451 sowie 3523 cm⁻¹ zu erkennen. Die Absorption bei 3336 cm⁻¹ bleibt durch den Brennlaser wieder unbeeinflusst.

Basierend auf diesen Messungen lässt sich feststellen, dass die Absorptionen bei 3523 und 3187 cm⁻¹ einem anderen Isomer zuzuordnen sind als die bei 3336 cm⁻¹. In einem dritten Experiment wird der Brennlaser mit einer Wellenlänge von 3451 cm⁻¹ eingestrahlt. Vergleicht man das IR/IR/R2PI Spektrum mit dem IR/R2PI Spektrum, so ist auf allen vier Banden - auch bei 3336 cm⁻¹ - ein Effekt durch den Brennlaser zu beobachten. Dies dient als Beweis,

dass die Bande bei 3451 cm^{-1} durch eine Überlagerung von Übergängen beider Isomere zustande kommt.

Eine „Gegenprobe“ durch Brennen der Bande bei 3336 cm^{-1} lieferte keine aussagekräftigen Ergebnisse. Die Bande besitzt eine sehr geringe Intensität und die Effekte durch Einstrahlen des Brennlasers auf die „Brennbände“ selbst sind nur sehr schwach. Daher wurden hierzu keine weiteren Messungen durchgeführt.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es erstmals einen experimentellen Beweis für das Vorliegen zweier Isomere (*I* und *D*) im Molekularstrahlexperiment gibt, mit denen das IR/R2PI Spektrum von $3\text{-HF(H}_2\text{O)}_2$ erklärt werden kann. Die Isomere konnten getrennt und ihnen eindeutig eine Struktur zugeordnet werden. Die Banden bei 3187 cm^{-1} sowie 3523 cm^{-1} werden Isomer *I* zugeordnet, die Absorption bei 3336 cm^{-1} Isomer *D*. Der Bande bei 3451 cm^{-1} wird einer Überlagerung von Übergängen beider Isomere zugeordnet. Somit ergibt sich ein Tausch der in der Literatur getroffenen Zuordnungen der Banden bei 3336 cm^{-1} und 3451 cm^{-1} .^[12] Diese Zuordnung wurde zur Interpretation des IR/R2PI Spektrums auf Basis von harmonischen Rechnungen getroffen. Zur Interpretation bedarf es weiterer, eventuell auch mehrdimensional anharmonischer Analysen.

3.1.2 Der elektronisch angeregte Zustand

Basierend auf den Ergebnissen zum elektronischen Grundzustand, wurde eine Methode entwickelt, mit der die Koexistenz zweier Isomere im elektronisch angeregten Zustand experimentell überprüft werden kann. Diese neue Methode wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals angewandt.

Der Brennlasers wird im elektronischen Grundzustand eingestrahlt und übernimmt die Selektion der Isomere durch das resonante Anregen einer Schwingung eines der Isomere. Da der vibratorische Grundzustand dieses Isomers nun depopuliert ist, kommt es nur bei dem im Schwingungsgrundzustand verbliebenen Isomer zu einer resonanten elektronischen Anregung durch den nun eingestrahlt UV-Laser. Durch diese Vorgehensweise befindet sich nur eines der Isomere in einem elektronisch angeregten Zustand und es wird selektiv dessen IR-Spektrum gemessen.

Zur Untersuchung des IR-Spektrums des S_1 -Zustands eignen sich aufgrund der bereits gemessenen UV/IR/UV-Spektren und bisherigen Rechnungen zwei Bereiche: 2700 bis 2900

cm^{-1} und 3600 bis 3770 cm^{-1} . Im erstgenannten Bereich sind zwei gut separierte Banden (2765 cm^{-1} (*I*) und 2850 cm^{-1} (*D*)) zu finden, die jeweils einem der beiden Isomere zugeordnet werden können. Im zweiten Bereich befinden sich ebenfalls zwei gut separierte Banden, von denen eine dem Isomer *D* (3715 cm^{-1}) zugeordnet wurde und eine durch Überlagerung von Übergängen beider Isomere (3683 cm^{-1}) erklärt wird. Der Bereich von 3100 bis 3600 cm^{-1} ist für die Durchführung des neuen Quadrupelresonanz-Experiments weniger geeignet, da IR-Banden des S_0 -Zustands das IR-Spektrum des S_1 -Zustands überlagern können.

In einem ersten Experiment wird der Brennlaser festfrequent mit einer Wellenlänge von 3187 cm^{-1} im elektronischen Grundzustand eingestrahlt und depopuliert somit Isomer *I*. Ein Vergleich der UV/IR/UV- (schwarz) und IR/UV/IR/UV-Spektren (rot) im Bereich von 2700- 2900 cm^{-1} ist in Abbildung 12 gezeigt.

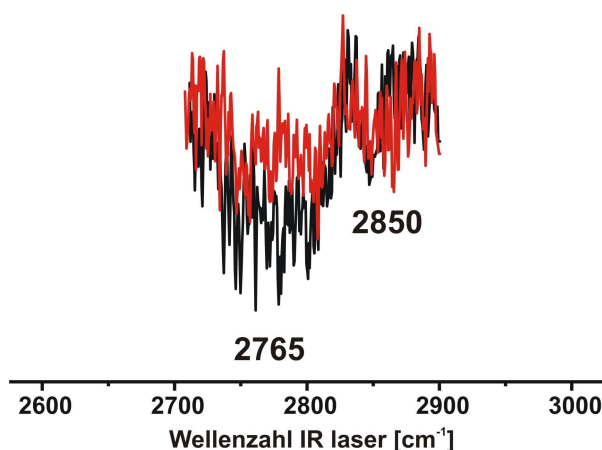


Abbildung 12: Vergleich der UV/IR/UV- (schwarz) und IR/UV/IR/UV-Spektren (rot) von 3-HF(H_2O)₂ im Bereich 2700- 2900 cm^{-1}

Ein Effekt durch den Brennlaser ist nur auf Absorptionen zu erkennen, die diesem Isomer zugehörig sind. Im IR/UV/IR/UV Spektrum ist dies bei 2765 cm^{-1} der Fall, nicht jedoch bei 2850 cm^{-1} .

In einem weiteren Experiment wird der Bereich von 3600 bis 3770 cm^{-1} untersucht. Ein Vergleich der jeweiligen Spektren ist in Abbildung 13 gezeigt. In schwarz ist das UV/IR/UV-Spektrum gezeigt, in rot das IR/UV/IR/UV-Spektrum.

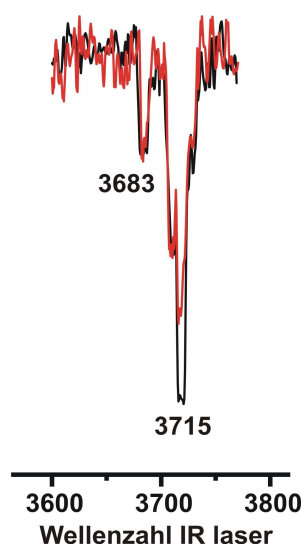


Abbildung 13: Vergleich der UV/IR/UV- (schwarz) und IR/UV/IR/UV-Spektren (rot) von 3-HF(H₂O)₂ im Bereich 3600-3780 cm⁻¹

Hier zeigt sich eine Abnahme der Bandenintensität bei 3715 cm⁻¹, nicht aber bei 3683 cm⁻¹. Dieses Ergebnis zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der bereits veröffentlichten Zuordnung. Die Bande bei 3683 cm⁻¹ wurde Isomer *D* zugeordnet und zeigt keine Beeinflussung durch das Brennen von Isomer *I*. Die Bande bei 3715 cm⁻¹ wird einer Überlagerung von beiden Isomeren zugeordnet und zeigt eine Beeinflussung durch den Brennlaser. Dies ist bei einer Überlagerung von Banden beider Isomere auch zu erwarten.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass es erstmals durch eine neue Quadrupelresonanz-Technik gelang, den experimentellen Nachweis für das Vorliegen zweier Isomere in einem Molekularstrahlexperiment zu erbringen, diese zu trennen und eindeutig einer Struktur zuzuordnen. Die Banden bei 2850 cm⁻¹ und 3683 cm⁻¹ werden Isomer *D* zugeordnet, die Bande bei 2765 cm⁻¹ Isomer *I*. Die Bande bei 3715 cm⁻¹ kommt durch eine Überlagerung von Banden beider Isomere zustande. Somit konnte die in der Literatur veröffentlichte Zuordnung der Schwingungen^[12] für den elektronisch angeregten Zustand bestätigt werden.

3.2 7-Hydroxy-4-methylcoumarin(H_2O) $_n$ ($n = 4-6$)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Cluster von 7-Hydroxy-4-methylcoumarin (7-HC) mit n Wassermolekülen ($n = 4-6$) bezüglich des Mikrosolvationsverhaltens untersucht. Die schematische Struktur von 7-HC ist in Abbildung 14 gezeigt.

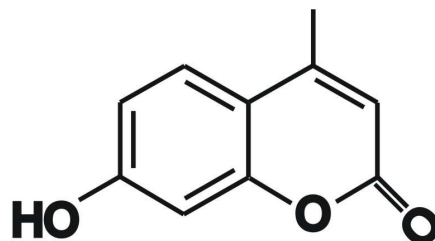


Abbildung 14: Schematische Struktur von 7-Hydroxy-4-methylcoumarin

Um Aussagen über die Strukturen der untersuchten Cluster machen zu können, müssen die experimentell ermittelten IR-Spektren mit denen für verschiedene Geometrien berechneten verglichen werden. Basierend darauf können mögliche Bindungsmotive diskutiert und eine strukturelle Zuordnung durchgeführt werden.

Nachfolgend sind sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst. Eine detailliertere Beschreibung findet sich als Publikationsentwurf im Anhang dieser Arbeit. Zusätzlich werden weitere, nicht darin enthaltene Ergebnisse dargestellt.

3.2.1 Theoretische Ergebnisse

Um mögliche Struktur motive zu erhalten, wurde zunächst die Moleküldynamik der Wassercluster mit einem kommerziell erhältlichen Programm („Discovery Studio 2.5“; Firma Accelrys) mittels „consistent force field“ (CFF)-Kraftfeld berechnet. Die so voroptimierten Geometrien wurden anschließend mit Gaussian03^[95] nochmals optimiert. Als Funktional wurde B3LYP und als Basissatz TZVP gewählt.

Der „basis set superposition error“ (BSSE)^[97,98] wurde bei der Angabe der relativen Energien der Strukturen berücksichtigt. Die Energie des stabilsten Isomers wird mit Null angegeben, die Energien aller weiteren Isomere relativ dazu. Im Folgenden werden die für eine Publikation vorbereiteten Ergebnisse zusammengefasst sowie zusätzliche Strukturen und Struktur motive der drei untersuchten Clustergrößen diskutiert. Um die zusätzlichen Ergebnisse einheitlich zum Publikationsentwurf präsentieren zu können, werden die relativen Energien auch hier in *Wellenzahlen* angegeben.³

Im Falle von 7-HC(H₂O)₄ haben die theoretischen Studien gezeigt, dass vor allem die im Publikationsentwurf gezeigten Struktur motive energetisch bevorzugt werden. Diese sind nochmals in Abbildung 15 gezeigt.

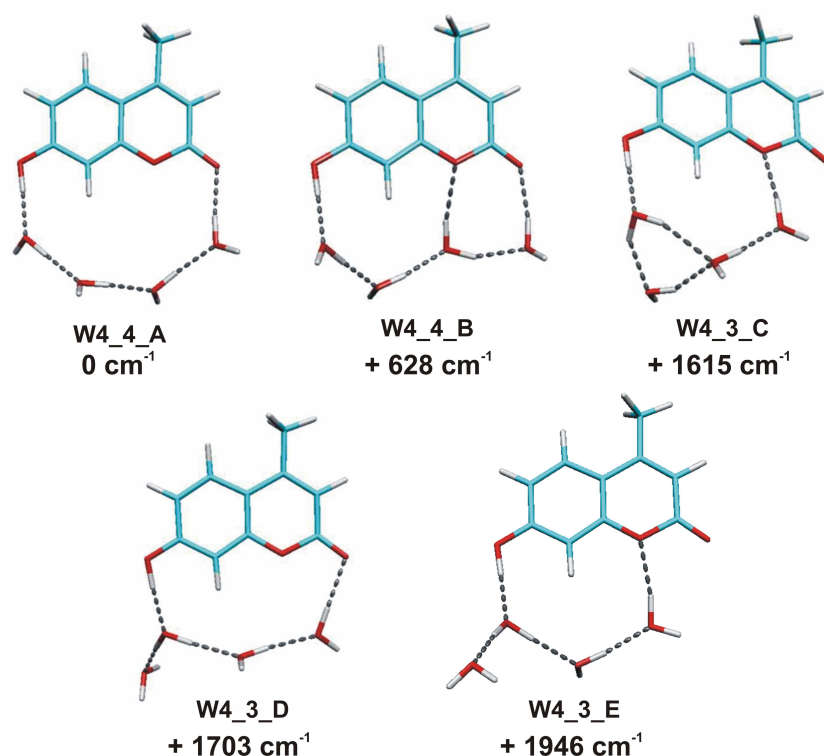


Abbildung 15: Berechnete Strukturen von 7-HC(H₂O)₄ und deren relative Energien

Als stabilste Geometrie wurde eine Struktur berechnet, bei der eine Brücke aus vier Wassermolekülen zwischen Hydroxyl- und Carbonylgruppe des 7-HC insertiert ist (W4_4_A). Hierbei alternieren die nicht verbrückten Wasserstoffatome in „up-down-up-down“-Position bezüglich der Molekülebene des 7-HC. Desweiteren wurden ebenfalls

³ Eine weitere gebräuchliche Einheit ist (kJ/mol). Hierbei entspricht: 1 kJ/mol \approx 84 cm⁻¹

Strukturen berechnet, bei denen eine Kette aus drei Wassermolekülen insertiert ist. Diese Kette koordiniert entweder als Protonendonator an die Carbonylgruppe (z. B. W4_3_D) oder an den Ringsauerstoff des Coumarinderivats (z. B. W4_3_C). Es wurde auch eine Struktur berechnet, bei der eine Kette aus vier Solvatmolekülen sowohl an die Carbonylgruppe, als auch an den Ringsauerstoff koordiniert (W4_4_B). Kommt es zur Koordination an den Ringsauerstoff, so geschieht dies stets durch das von der Hydroxylgruppe aus betrachtete dritte Wassermolekül.

Berechnungen zur Struktur des Clusters mit fünf Solvatmolekülen zeigen, dass die stabilste Struktur aus einer Kette, welche aus fünf Wassermolekülen aufgebaut ist, besteht. Die Kette ist als Brücke zwischen die funktionellen Gruppen des Monomers insertiert (W5_5_A). Diese und weitere im Publikationsentwurf diskutierten Strukturen sind in Abbildung 16 nochmals gezeigt.

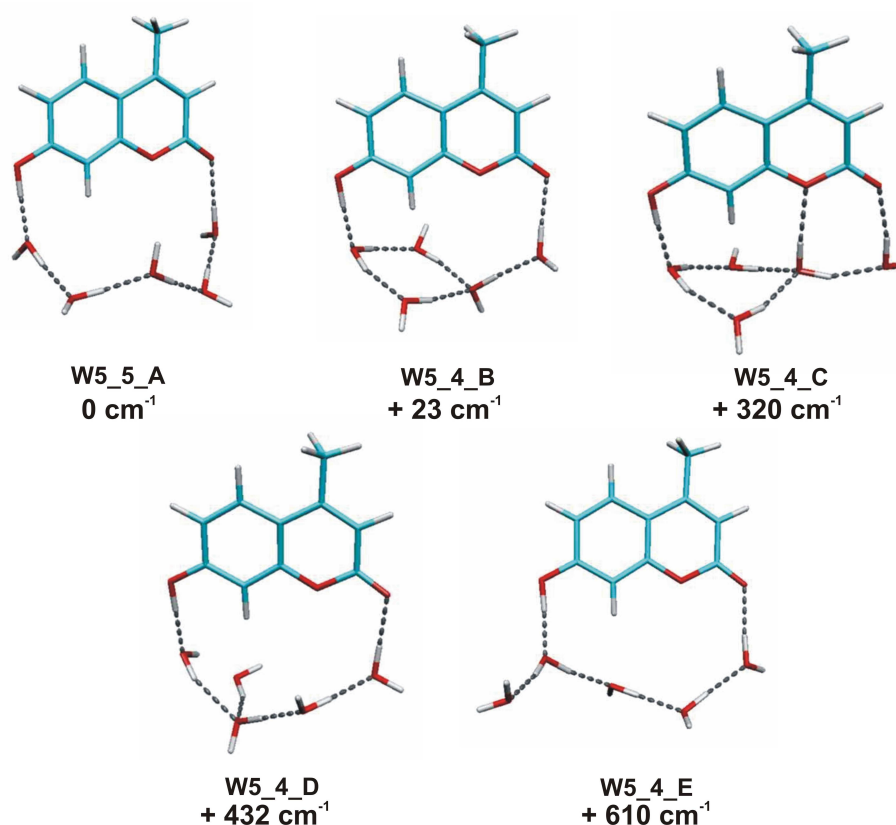


Abbildung 16: Berechnete Strukturen von 7-HC(H₂O)₅ und deren relative Energien

Als dominierendes Strukturmotiv zeigt sich auch hier eine Brücke aus vier Solvatmolekülen. An diese Brücke kann nun auf verschiedene Weise das fünfte Solvatmolekül binden. Durch

gleichzeitige Bindung als Protonendonor und -akzeptor kann eine stärkere Vernetzung mit zusätzlicher Ringstruktur gebildet werden (W5_4_B; W5_4_C). Das fünfte Solvatmolekül kann auch einfach gebunden werden, entweder als Protonendonor (W5_4_D) oder als Protonenakzeptor (W5_4_E). Für den 7-HC(H₂O)₅-Cluster wurden weitere Strukturen sowie deren relative Energien berechnet. Diese sind in Abbildung 17 gezeigt.

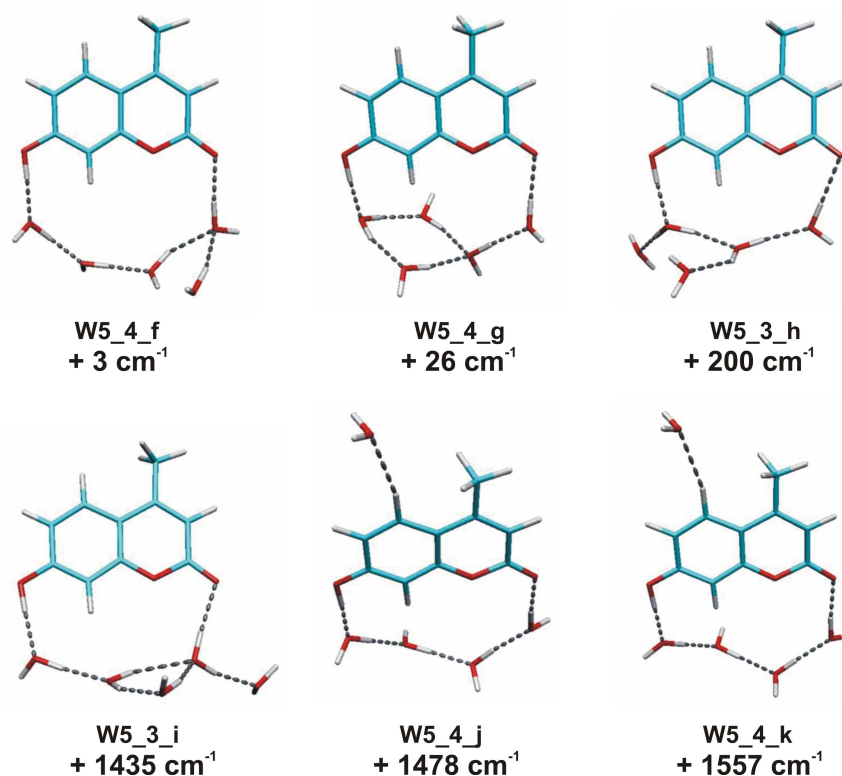


Abbildung 17: Weitere berechnete Strukturen von 7-HC(H₂O)₅ und deren relative Energie

Auch bei den hier gezeigten Strukturen ist zu erkennen, dass bevorzugt Strukturen gebildet werden, bei denen vier Solvatmoleküle als Brücke zwischen Hydroxyl- und Carbonylgruppe des 7-HC insertiert sind (z. B. W5_4_f; W5_4_g). Eine weitere Brücke kann aus drei Wassermolekülen gebildet werden, wie u. a. in Struktur W5_3_h ersichtlich. Zwei weitere Wassermoleküle binden dabei einfach als Protonenakzeptor an zwei verbrückte Wassermoleküle. In Struktur W5_3_i wird die kürzeste Brücke zwischen den funktionellen Gruppen des Coumarins ebenfalls aus drei Wassermolekülen gebildet. Ein viertes Solvatmolekül kann durch seine Bindung als Protonenakzeptor sowie als Protonendonor einen weiteren Ring bilden, der zur Bildung einer Kette aus vier Solvatmolekülen führt. Das fünfte Wassermolekül koordiniert hierbei als Protonenakzeptor an das an der Hydroxylgruppe gebundene Solvatmolekül.

Struktur W5_4_j und W5_4_k zeigen beide das gleiche Strukturmotiv. Zwischen den funktionellen Gruppen des Coumarinderivates ist eine Brücke aus vier Solvatmolekülen insertiert. Diese Brücke unterscheidet sich lediglich in der Ausrichtung der nicht gebundenen Wasserstoffatome der Wassermoleküle. Das fünfte Solvatmolekül ist in gleicher Orientierung als Protonenakzeptor an ein Wasserstoffatom des aromatischen Coumaringerüsts gebunden. Dieses Strukturmotiv führt zu größeren relativen Energien (+1478 bzw. +1557 cm^{-1}).

Auch für den Cluster $7\text{-HC(H}_2\text{O)}_6$ wurden zahlreiche Strukturen berechnet. Die im Publikationsentwurf diskutierten sind nochmals in Abbildung 18 gezeigt.

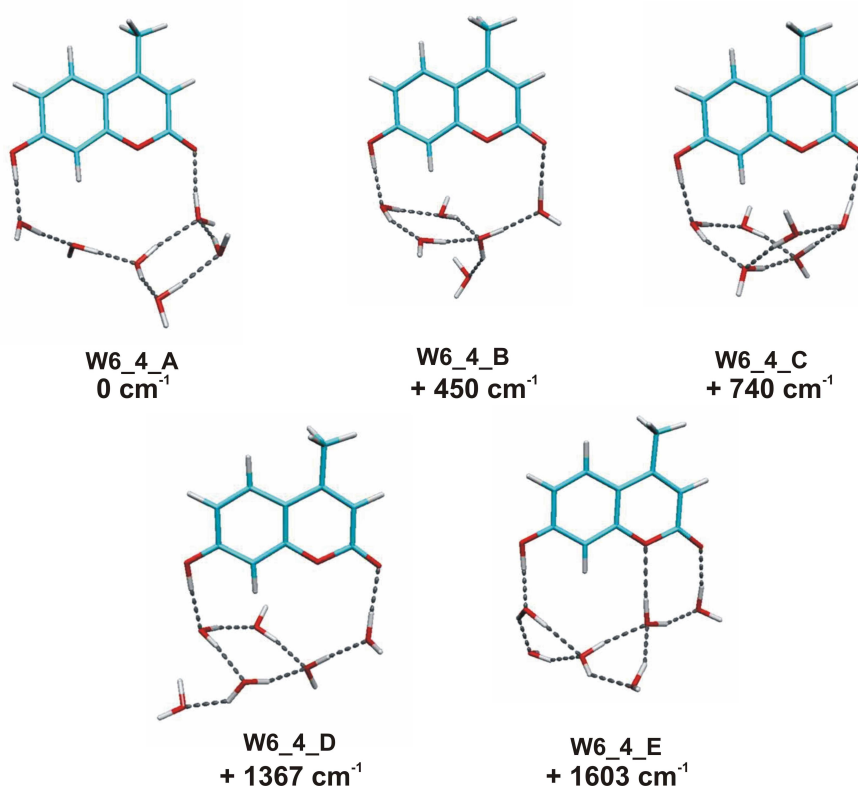


Abbildung 18: Berechnete Strukturen von $7\text{-HC(H}_2\text{O)}_6$ und deren relative Energien

Zusätzlich zu diesen wurden auch weitere Geometrien berechnet. Diese sind samt ihrer relativen Energie in Abbildung 19 gezeigt.

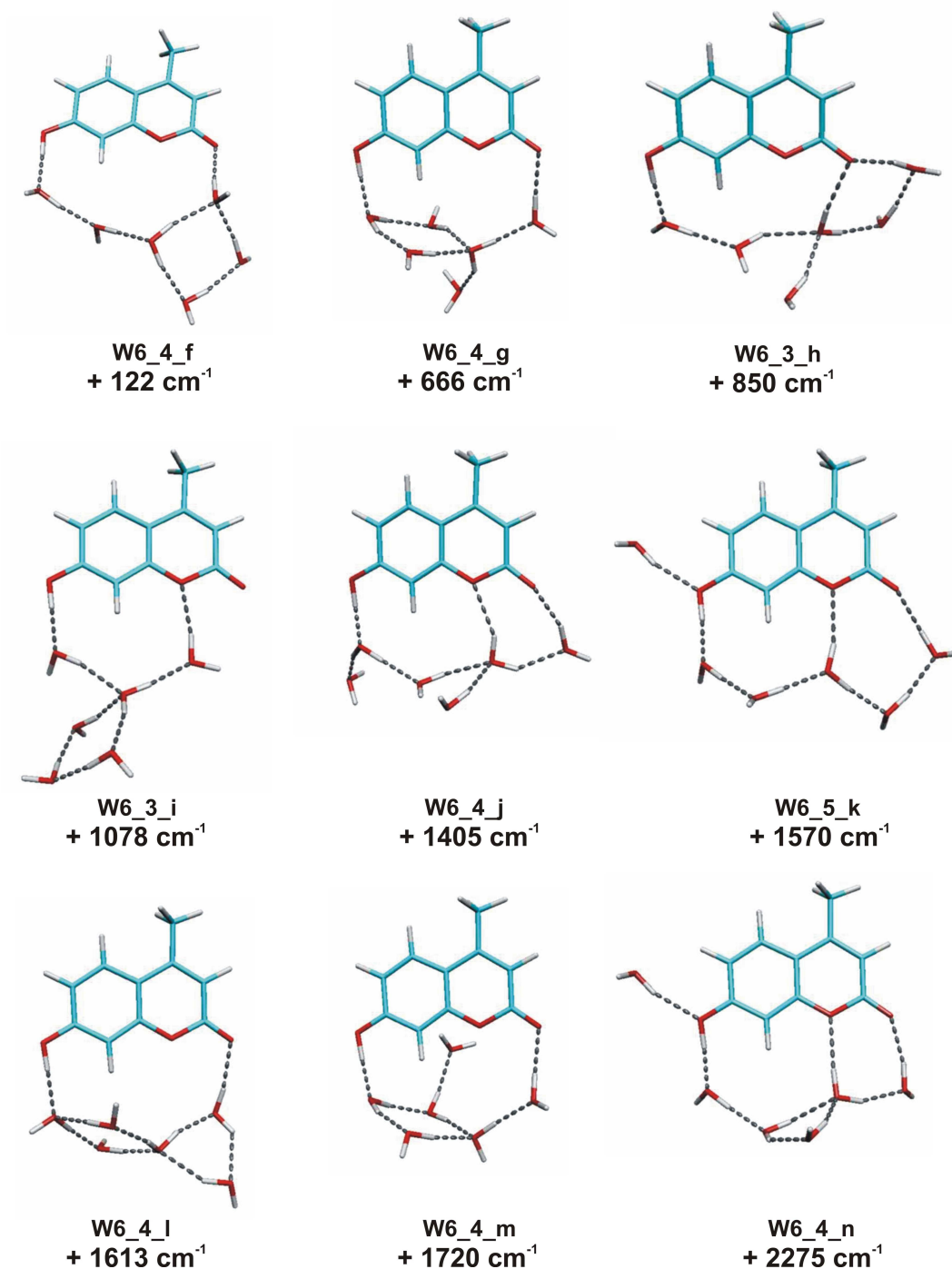


Abbildung 19: Weitere berechnete Strukturen von 7-HC(H₂O)₆ und deren relative Stabilität

Hier zeigen sich verschiedene Struktur motive. Es werden Brücken aus drei bis fünf Wassermolekülen gebildet. Des Weiteren kommt es zu einer stärkeren Vernetzung der Solvatmoleküle untereinander. Zu den instabileren Geometrien gehören Strukturen, bei denen ein Wassermolekül entweder als Protonenakzeptor (z. B. W6_4_g oder W6_4_m) oder als Protonendonator (z.B. W6_3_h; W6_4_k) gebunden ist. Ferner wurden auch Strukturen berechnet, bei denen jeweils ein Wassermolekül als Protonenakzeptor und eins als Protonendonator gebunden ist (W6_4_j).

Ein weiteres auffälliges Strukturmotiv besteht aus der Einbindung des Hetero-Sauerstoffatoms des Coumarins in das Solvatnetzwerk. Hierbei kann eine Brücke aus drei (W6_3_i), vier (W6_4_j) oder fünf (W6_4_k) Solvatmolekülen gebildet werden. Gemein ist diesen Strukturen, dass jeweils das dritte als Protonenakzeptor gebundene Wassermolekül der Brücke als Protonendonator an den Ringsauerstoff koordiniert.

Um nun eine strukturelle Zuordnung der Cluster zu den experimentell ermittelten Spektren treffen zu können, sind die berechneten IR-Strichspektren der optimierten Geometrien mit den experimentellen zu vergleichen. Dies ist in Kapitel 3.2.2 gezeigt.

3.2.2 Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse zu den untersuchten Clustern werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

Abbildung 20 zeigt das zweifarbig ($\tilde{\nu}_{L1}=29542\text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{L2}=36363\text{ cm}^{-1}$) gemessene Massenspektrum von $7\text{-HC(H}_2\text{O)}_n$ für $n = 2\text{-}16$. Für dieses Spektrum wurden die experimentellen Bedingungen so angepasst, dass es zur Bildung möglichst großer Cluster kam. Diese Bedingungen geben nicht die IR-Messbedingungen wieder. Als prominenteste Massen sind die der Cluster $n = 4\text{-}6$ (248 au; 266 au; 284 au) zu erkennen.

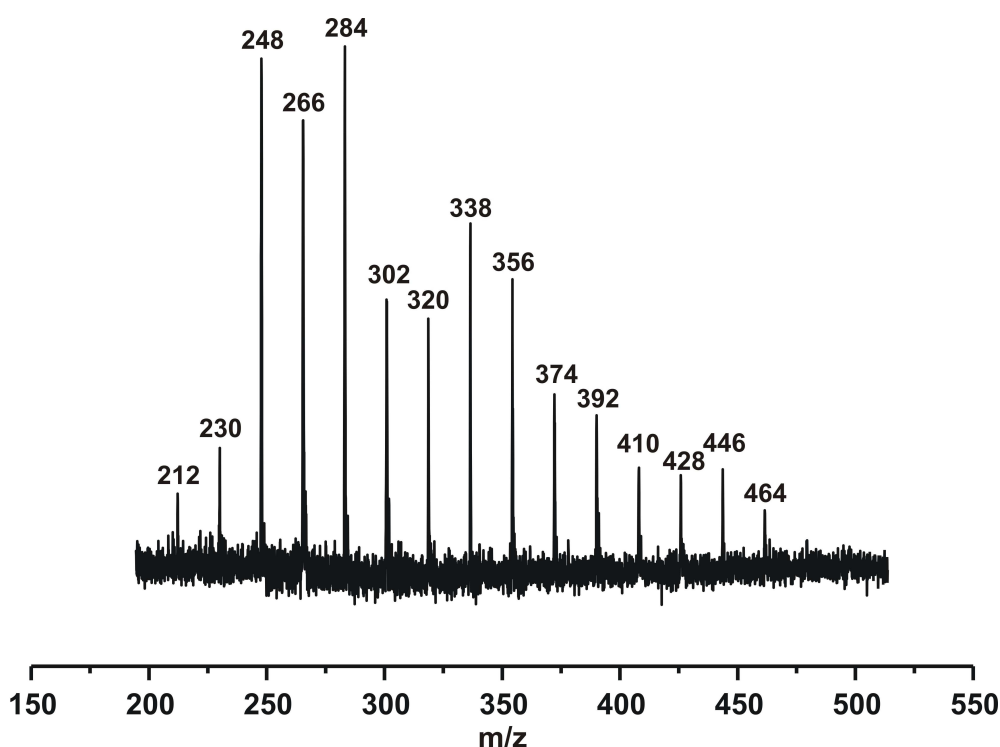


Abbildung 20: Massenspektrum von $7\text{-HC(H}_2\text{O)}_n$

Für die IR-spektroskopischen Analysen der Cluster muss zunächst ein konstantes Ionensignal der zu untersuchenden Spezies generiert werden. Um hierfür geeignete Anregungs- und Ionisationsenergien der Cluster zu bestimmen, werden Anregungs- und Ionisationslaser durchgestimmt. Anschließend werden diese entsprechend der ermittelten elektronischen Übergänge der jeweiligen Clustergröße festfrequent eingestrahlt. Die für $n = 4\text{-}6$ gemessenen R2PI-Spektren sind in Abbildung 21 dargestellt.

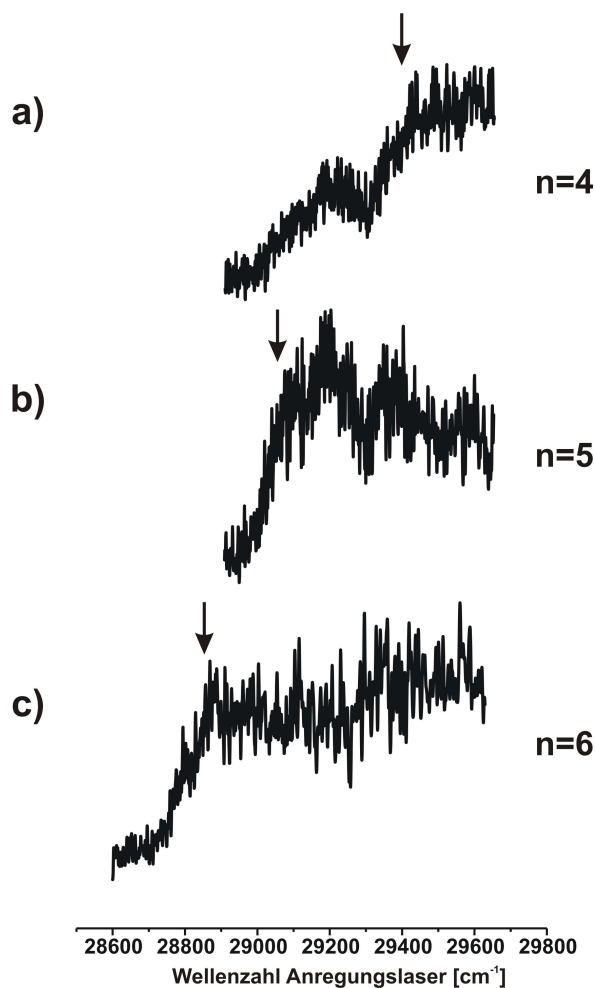


Abbildung 21: R2PI-Spektren von $7\text{-HC(H}_2\text{O)}_n$

Die Pfeile geben die für die IR/R2PI-Untersuchungen verwendeten Anregungswellenlängen der jeweiligen Clustergrößen an. Da die Anregungsenergie für kleinere Cluster größer ist, kann durch entsprechendes Einstellen der Anregungswellenlänge eine elektronische Anregung kleinerer Cluster vermieden werden.

Im R2PI-Spektrum des Clusters $7\text{-HC(H}_2\text{O)}_4$ (Abbildung 21a) ist eindeutig ein Peak bei ca. 29150 cm^{-1} zu erkennen. Dieses stimmt mit dem Maximum des R2PI-Spektrums des Clusters $7\text{-HC(H}_2\text{O)}_5$ überein und kann als Indiz einer möglichen UV-induzierten Fragmentation gedeutet werden. Eine Übersicht der jeweilig eingestellten Anregungs- sowie Ionisationswellenlängen für die Analysen der verschiedenen Clustergrößen ist in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3: Übersicht der Anregungs- und Ionisationswellenlängen

n	Anregungswellenlänge	Ionisationswellenlänge
4	29400 cm ⁻¹	35460 cm ⁻¹
5	29050 cm ⁻¹	35282 cm ⁻¹
6	28855 cm ⁻¹	35269 cm ⁻¹

Mit den so optimierten UV-Lasern lässt sich zum einen gezielt eine Clustergröße elektronisch anregen und dadurch kleinere Cluster „ausblenden“ (siehe Tabelle 3), zum anderen wird durch einen angepassten Ionisationslaser die Überschussenergie minimiert, was zu einer verringerten Fragmentation der Cluster führt. Zur Messung des IR-Spektrums der jeweiligen Spezies, wird der IR-Laser 90 ns vor dem Anregungslaser eingestrahlt und durchgestimmt. Im Fokus der IR-spektroskopischen Untersuchungen stehen die Bereiche 1550 bis 1750 cm⁻¹ (CO-Schwingung) sowie 3100 bis 3800 cm⁻¹ (OH-Schwingung).

Zunächst wird der Bereich 1550 bis 1750 cm⁻¹ betrachtet. Es ist ersichtlich, dass es zu einer IR-induzierten Fragmentation der größeren Cluster kommen muss, da es beim Durchstimmen des IR-Lasers auf der Massenspur von 7-HC(H₂O)₄ nicht zu einer Abnahme des Ionensignals, sondern zu einer Zunahme kommt (siehe Abbildung 22). Dies ist genau dort der Fall, wo die Cluster mit n = 5 und n = 6 eine Absorption zeigen. Da alle berechneten Spektren der Cluster mit n = 4 genau an diesen Stellen Banden zeigen, kann aufgrund dieser Tatsache der Bereich nicht zur strukturellen Analyse des Clusters n = 4 herangezogen werden. Die IR-Banden des Clusters werden wahrscheinlich durch die IR-induzierte Fragmentation höherer Cluster überlagert.

Das Auftreten von Fragmentation muss auch bei den Untersuchungen des Bereiches der OH-Schwingungen berücksichtigt werden. Hier zeigt der Cluster für n = 4 Anzeichen für eine Fragmentation höherer Cluster, allerdings nicht als Zunahme des Ionensignals sondern als Abnahme. Diese Abnahme kann durch Auslösen eines Solvatmoleküls aus dem Netzwerk erklärt werden. Dieser Effekt tritt nicht durch das Einstrahlen des IR-Lasers, sondern durch die UV-Laser auf. Die aus dieser Auslösung entstehende Masse entspricht der Masse eines kleineren Clusters. Dies führt zu einer Überlagerung der Massenspur. Daher sind IR-Banden möglicher Fragmente im IR/R2PI-Spektrum einer kleineren Spezies messbar. Dennoch lassen sich im Bereich der OH-Streckschwingungen Absorptionen finden, die eindeutig den jeweils untersuchten Clustern zugeordnet werden können. Eine ausführliche Darstellung der

Bandenzuordnung ist im Publikationsentwurf zu finden. In Tabelle 4 sind die den Clustern zuzuordnenden Banden gezeigt.

Tabelle 4: Bandenzuordnung für 7-HC(H₂O)_n

Cluster	zuordenbare Banden [cm ⁻¹]
n = 4	3659; 3721
n = 5	3478; 3526
n = 6	3430; 3541; 3592

Die für 7-HC(H₂O)₆ zugeordneten Banden sind im Fragmentationsmuster höherer Cluster (n = 7,8) nicht zu finden. Daher können diese Absorptionen dem Cluster n = 6 zugeordnet werden.

Anhand der in Tabelle 4 getroffenen Zuordnung kann eine Diskussion und Interpretation von Struktur und Strukturmotiven vollzogen werden. Neben den im Publikationsentwurf beigefügten Ergebnissen werden hier für n = 5;6 weitere Strukturen anhand ihrer Strichspektren diskutiert.

Für 7-HC(H₂O)₄ konnte W4_4_B als Struktur zugeordnet werden. Diese Struktur weist eine aus vier Wassermolekülen gebildete Kette auf, die zwischen die funktionellen Gruppen des Monomers insertiert ist. Zusätzlich bindet das dritte als Protonenakzeptor verbrückte Wassermolekül als Protonendonator an den Ringsauerstoff des Coumarinderivats. Die Struktur und das zugehörige Strichspektrum sind in Abbildung 22 gezeigt.

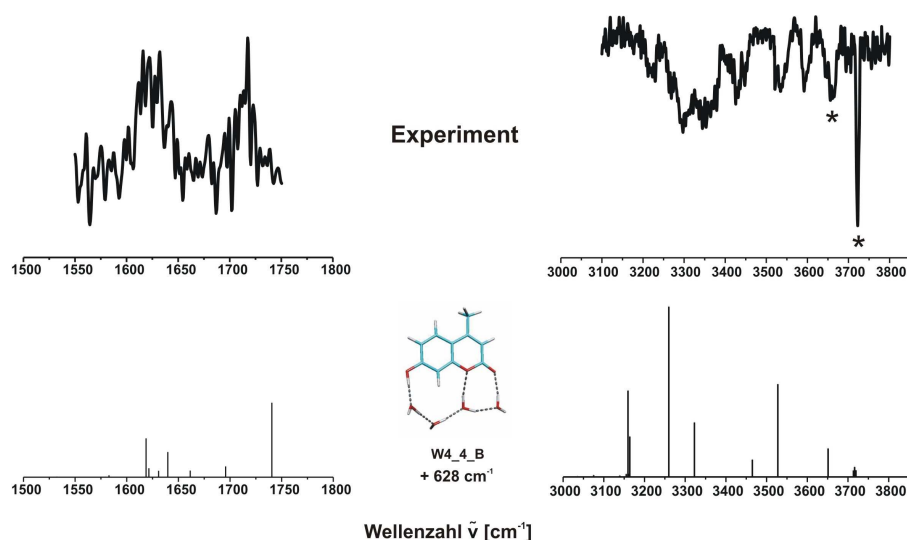


Abbildung 22: zugeordnete Struktur von $7\text{-HC(H}_2\text{O)}_4$ – der Stern markiert die zuordenbaren Banden im OH-Bereich

Im Falle von $7\text{-HC(H}_2\text{O)}_5$ gestaltete sich eine strukturelle Zuordnung schwieriger. Das beobachtete IR-Spektrum konnte jedoch W5_4_B zugeschrieben werden. Zur Veranschaulichung ist Struktur W5_4_B sowie das zugehörige Strichspektrum in Abbildung 23 dargestellt.

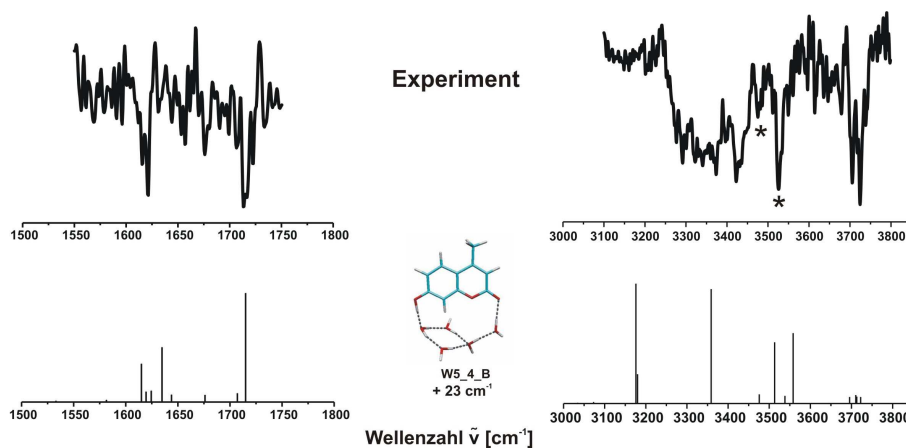


Abbildung 23: zugeordnete Struktur von $7\text{-HC(H}_2\text{O)}_5$ – der Stern markiert die zuordenbaren Banden im OH-Bereich

Hierbei handelt es sich um eine Struktur, die eine insertierte Kette aus vier Solvatmolekülen zwischen Hydroxyl- und Carbonylgruppe des Coumarins aufweist. Das fünfte Solvatmolekül ist als Protonenakzeptor und –donor an zwei Wassermoleküle des Rings gebunden. Dadurch kommt es zur Bildung eines viergliedrigen Ringes, der selbst wieder in einer Kette aus vier

Solvatmolekülen zwischen den funktionellen Gruppen inseriert ist. Die Zuordnung dieser Struktur geht vor allem aus der zugeordneten Struktur für 7-HC(H₂O)₆ hervor.

In Abbildung 24 sind weitere Strichspektren berechneter Strukturen gezeigt. Struktur W5_4_g unterscheidet sich von der zugeordneten Struktur W5_4_B lediglich in der Orientierung der Solvatmoleküle, nicht aber im Bindungsmotiv.

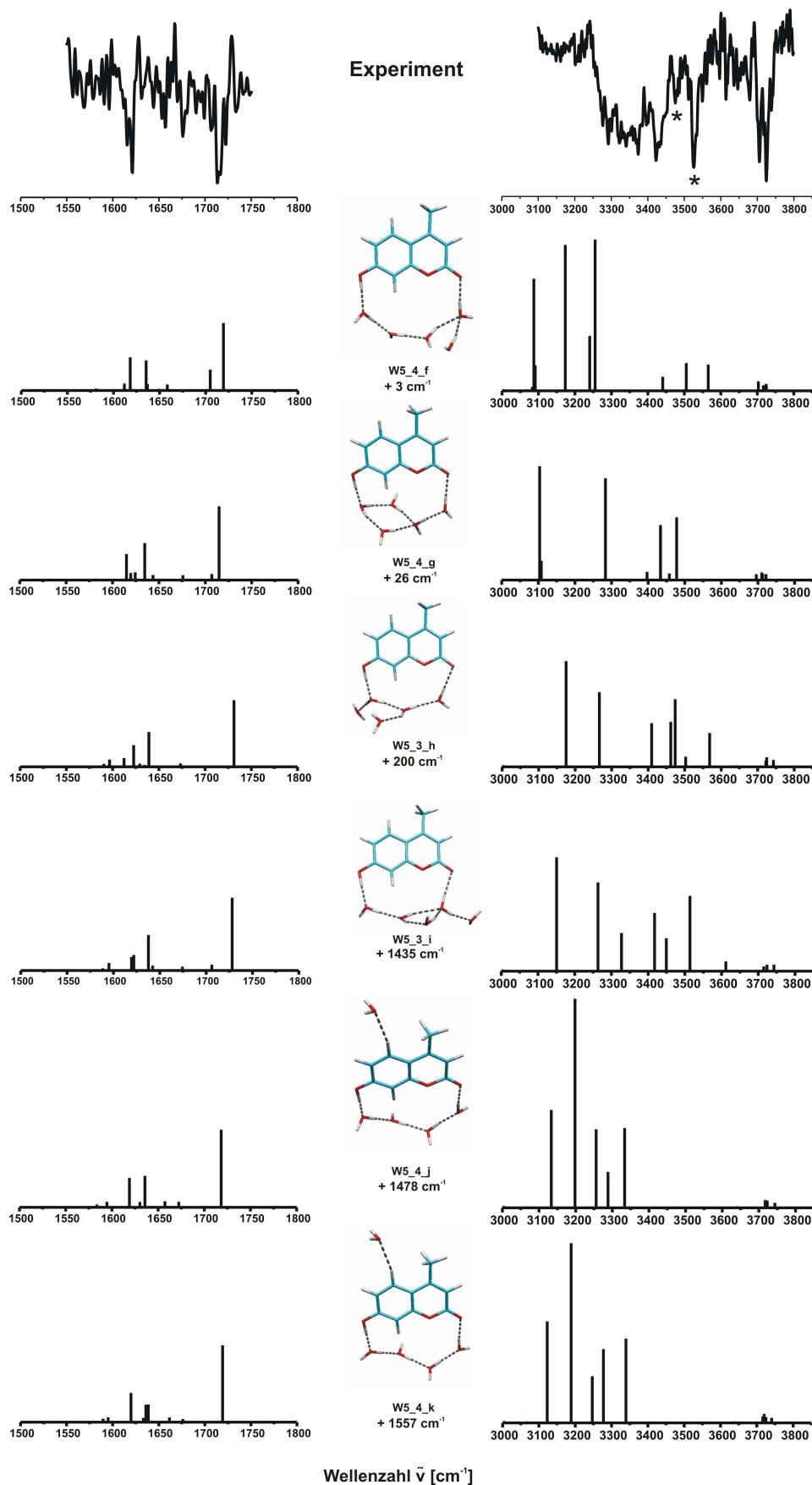


Abbildung 24: Vergleich des IR-Spektrums mit berechneten Spektren für 7-HC(H₂O)₅ – der Stern markiert die zuordenbaren Banden im OH-Bereich

Eindeutig können die Banden bei 3478 und 3526 cm^{-1} dem Cluster mit $n = 5$ zugeordnet werden. Diese Banden besitzen einen Abstand von 48 cm^{-1} und sind die - vernachlässigt man die freien OH-Streckschwingungen - hochenergetischsten im Spektrum. Basierend darauf können die Strukturen W5_3_i, W5_4_j und W5_4_k ausgeschlossen werden. Auch Struktur W5_4_f erscheint unpassend, da hier drei separierte Banden berechnet wurden. Betrachtet man den Bereich der CO-Schwingungen so fällt die asymmetrische Bandenform der Absorptionen bei 1614 bzw. 1624 cm^{-1} auf. Diese Asymmetrie kann lediglich mit den Strukturen W5_4_g, W5_3_h und W5_3_i erklärt werden. Die beiden letztgenannten konnten bereits ausgeschlossen werden. Dies ist ein weiteres Indiz für die Zuordnung des Bindungsmotivs wie es auch Struktur W5_4_g zeigt.

Der größte untersuchte Cluster ist 7- $\text{HC}(\text{H}_2\text{O})_6$. Es kann ausgeschlossen werden, dass die zugeordneten Banden aus einer möglichen Fragmentation höherer Cluster entstehen. Die IR-Spektren der Cluster mit $n = 7,8$ zeigen diese Banden nicht. Für 7- $\text{HC}(\text{H}_2\text{O})_6$ konnte Struktur W6_4_D (Abbildung 25) in Übereinstimmung zugeordnet werden. Diese Geometrie greift das identische Strukturmotiv für $n = 5$ auf. Das sechste Solvatmolekül koordiniert als Protonenakzeptor an den gebildeten viergliedrigen Ring der insertierten Solvatkette.

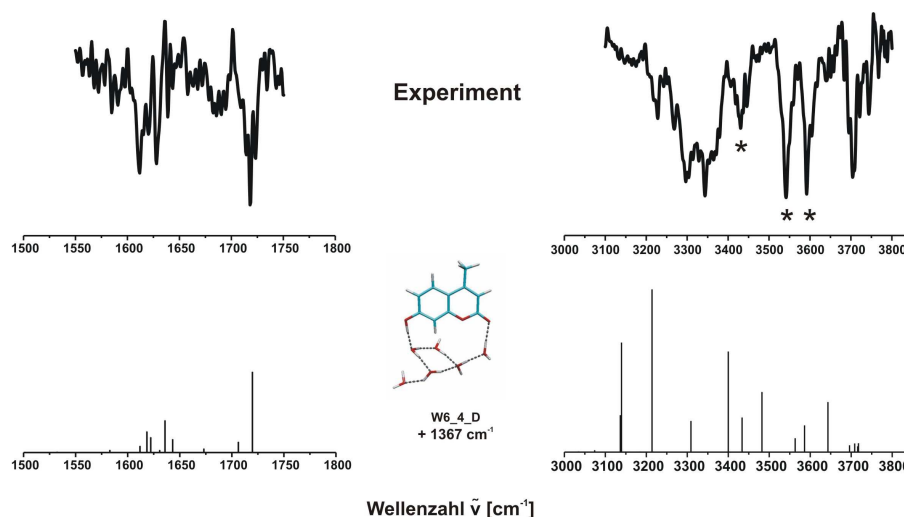


Abbildung 25: zugeordnete Struktur von 7- $\text{HC}(\text{H}_2\text{O})_6$ – der Stern markiert die zuordenbaren Banden im OH-Bereich

In Abbildung 26 und Abbildung 27 sind weitere berechnete Strukturen und die dazugehörigen Spektren gezeigt. Betrachtet man die diesem Cluster eindeutig zuordenbaren Banden (3430,

3541 und 3592 cm^{-1}) so bilden vor allem die Banden bei 3541 und 3592 cm^{-1} ein auffälliges Merkmal. Sie sind gleicher Intensität und weisen eine Distanz von 51 cm^{-1} auf. Daher kann ein Großteil der hier zusätzlich gezeigten Strukturen (W6_4_f, W6_4_g, W6_3_h, W6_3_i und W6_4_l) ausgeschlossen werden. Betrachtet man die Struktur W6_4_j, so fallen zwar zwei nahezu identische Banden im berechneten Spektrum auf, die den Experimentellen bei 3541 und 3592 cm^{-1} zugeordnet werden könnten, jedoch liegen diese mit fast 100 cm^{-1} relativ weit auseinander. Ein weiterer Grund, welcher zur Ausschluss von W6_4_j führt, ist die weniger stark ausgeprägte Rotverschiebung der wasserstoffbrückegebundenen OH-Schwingungen.

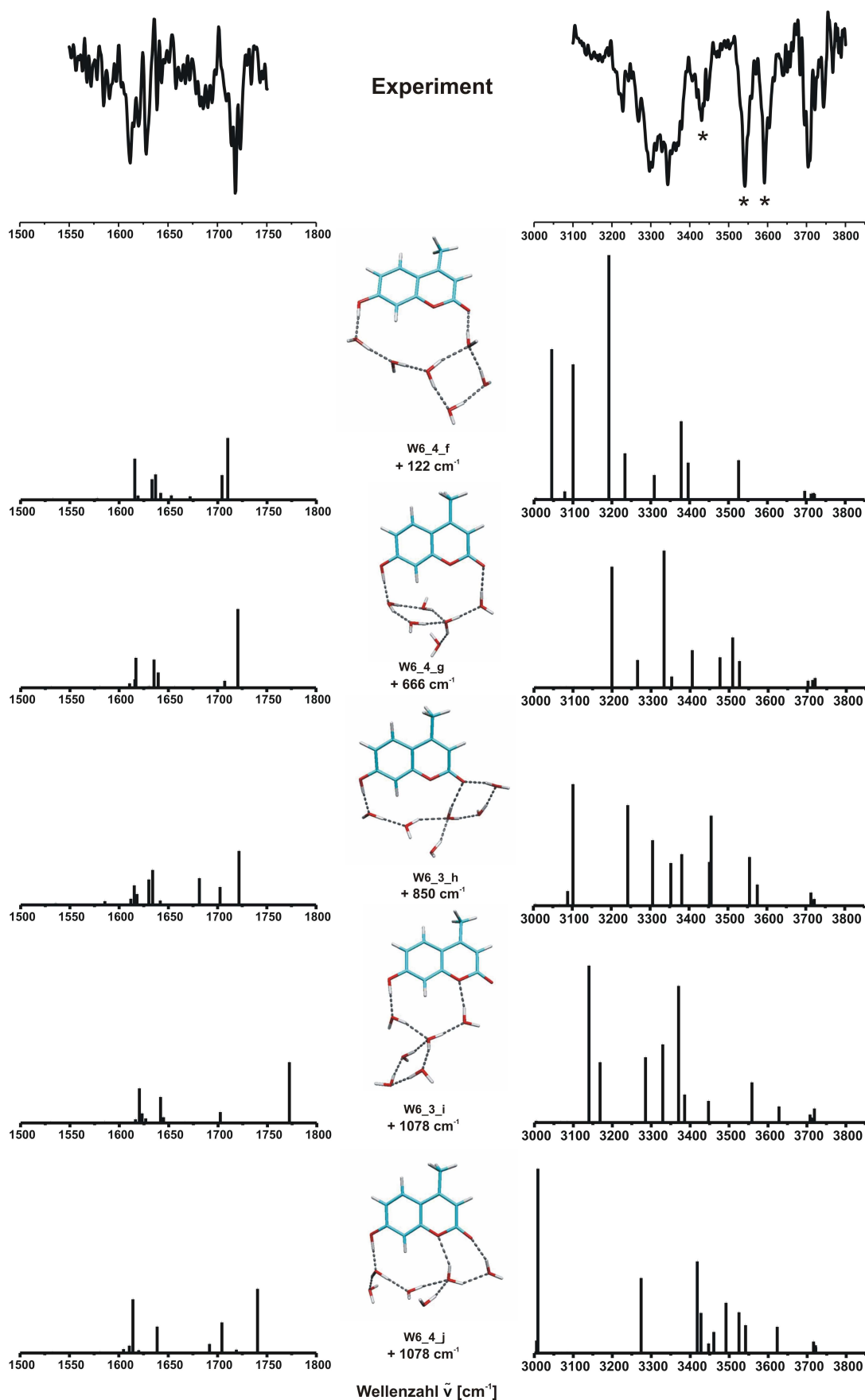


Abbildung 26: Vergleich des IR-Spektrums mit berechneten Spektren für 7-HC(H₂O)₆ – der Stern markiert die zuordenbaren Banden im OH-Bereich

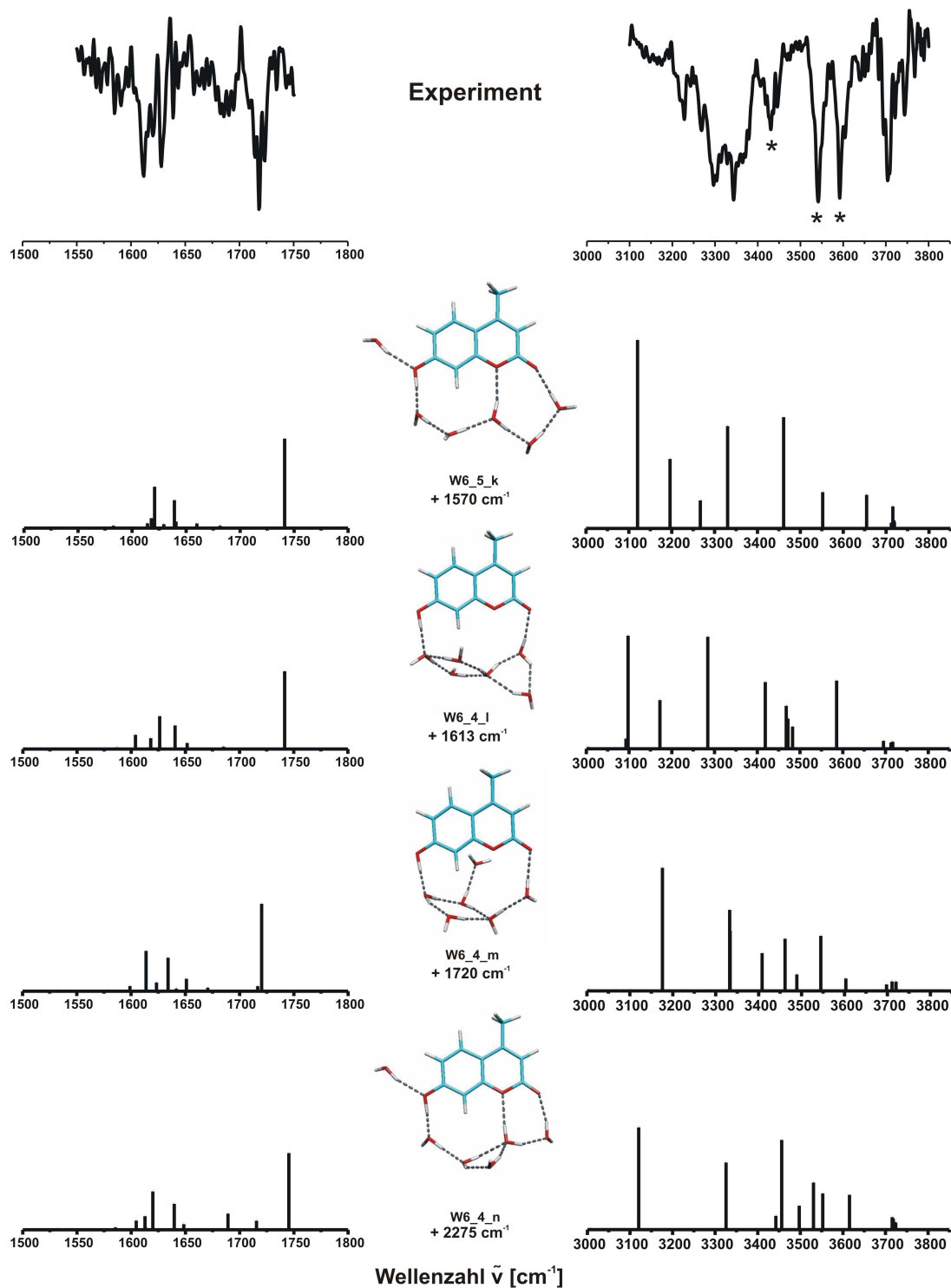


Abbildung 27: Vergleich des IR-Spektrums mit weiteren berechneten Spektren für 7-HC(H₂O)₆ – der Stern markiert die zuordenbaren Banden im OH-Bereich

Zur Diskussion stehen noch die Strukturen W6_4_m und W6_4_n aus. W6_4_n stellt mit einer relativen Stabilität von $+ 2275 \text{ cm}^{-1}$ die energetisch ungünstigste berechnete Struktur dar. Zudem sind die berechneten Schwingungen im freien OH-Streckschwingungsbereich (um 3700 cm^{-1}) kaum unterscheidbar. Das experimentelle IR-Spektrum zeigt hingegen deutlich mehrere Banden in diesem Bereich.

Für W6_4_m ist auffällig, dass die Anordnung der Banden der berechneten Struktur in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist. Auch im Bereich der CO-Streckschwingung ist das Spektrum hervorragend mit dieser Struktur zu erklären. Es zeigt sich, dass diese Struktur grundsätzlich die gleichen Bindungsmotive aufweist, wie die zugeordnete Struktur W6_4_D. Sie unterscheiden sich lediglich in der Position, an der das sechste Solvatmolekül als Protonenakzeptor an die insertierte Kette koordiniert. Geschieht dies von der „Rückseite“ der Molekülebene, so wird die instabilere W6_4_m Struktur gebildet, koordiniert es an das vordere, so entsteht die zugeordnete Struktur W6_4_D.

Die experimentellen Spektren von 7-HC(H₂O)_n (n = 4-6) wurden mit verschiedenen aus DFT-basierten Rechnungen erhaltenen Spektren verglichen. Für jede der untersuchten Clustergrößen konnte eine Struktur zugeordnet werden. Als dominierendes Strukturmotiv für alle untersuchten Clustergrößen stellte sich eine Kette aus vier Solvatmolekülen heraus, welche als Brücke zwischen Hydroxyl- und Carbonylgruppe des 7-Hydroxy-4-methylcoumarins insertiert ist. Die Struktur des Clusters für n = 5 kann hervorragend aus der Struktur für n = 6 abgeleitet werden.

3.3 3-Hydroxychromon

Ein weiteres Molekül, welches in dieser Arbeit untersucht wurde, ist 3-Hydroxychromon (3-HC). Die schematische Struktur des Moleküls im elektronischen Grundzustand ist in Abbildung 28 gezeigt.

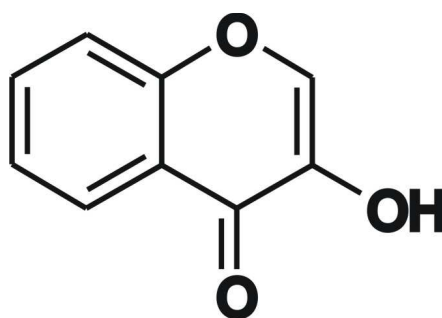


Abbildung 28: Schematische Struktur von 3-Hydroxychromon im elektronischen Grundzustand

Bei diesem Molekül stand die strukturelle Analyse des elektronisch angeregten Zustands im Mittelpunkt, um eine Protonentransfer-Reaktion in diesem Zustand in der Gasphase zu untersuchen und strukturelle Aussagen treffen zu können. In fluoreszenzspektroskopischen Analysen in Lösung wurde der ESPT für 3-HC bereits nachgewiesen.^[8] Im Falle von 3-HF wurde dieser ebenfalls in Lösung mittels Fluoreszenzspektroskopie^[6] und in der Gasphase durch kombinierte IR/UV-Spektroskopie^[7] analysiert. Wird der Phenylring im 3-HF durch einen Naphtylrest substituiert, so erhält man 2-(2-Naphtyl)-3-hydroxychromon.^[99] Auch dieses Molekül wurde mittels kombinierter IR/UV-Spektroskopie im Molekularstrahlexperiment analysiert^[7] und direkte strukturelle Informationen sowohl für den elektronischen Grundzustand als auch für die protonentferierte Form im elektronisch angeregten Zustand gewonnen.

Wird der Phenylring des 3-HF durch ein Wasserstoffatom substituiert, gelangt man zu 3-Hydroxychromon.^[100] Ein Vergleich der Lebensdauern des elektronisch angeregten Zustands von 3-HF und 3-HC in Lösung zeigt, dass für Temperaturen unter 210 K die Lebensdauer für 3-HC größer ist. Für Temperaturen unter 160 K steigt diese bis ca. 15 ns. Die Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands von 3-HF bleibt bei Temperaturen unterhalb 210 K mit 8 ns nahezu konstant.^[8] In dieser Arbeit soll somit auch überprüft werden, ob diese experimentellen Ergebnisse in Lösung auf Experimente in der Gasphase übertragbar sind.

Zur Durchführung der Untersuchungen wurde die Probensubstanz auf eine Temperatur von 90 °C erwärmt und in die Gasphase überführt. Zur Expansion ins Vakuum wurde Neon verwendet.

Die Ergebnisse zum elektronischen Grund- und zum elektronisch angeregten Zustand sind im Folgenden zusammengefasst.

3.3.1 Der elektronische Grundzustand

Abbildung 29 zeigt einen Ausschnitt des Massenspektrums von 3-Hydroxychromon. In rot ist das Massenspektrum für das einfarbige Experiment ($\tilde{\nu}_{L1}=45351\text{ cm}^{-1}$) gezeigt, in schwarz das Massenspektrum des Zweifarbiges ($\tilde{\nu}_{L1}=31153\text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{L2}=45351\text{ cm}^{-1}$). Man erkennt einen Peak bei der Masse 162 a.u. Dieser kann dem unfragmentierten 3-Hydroxychromon zugeordnet werden.

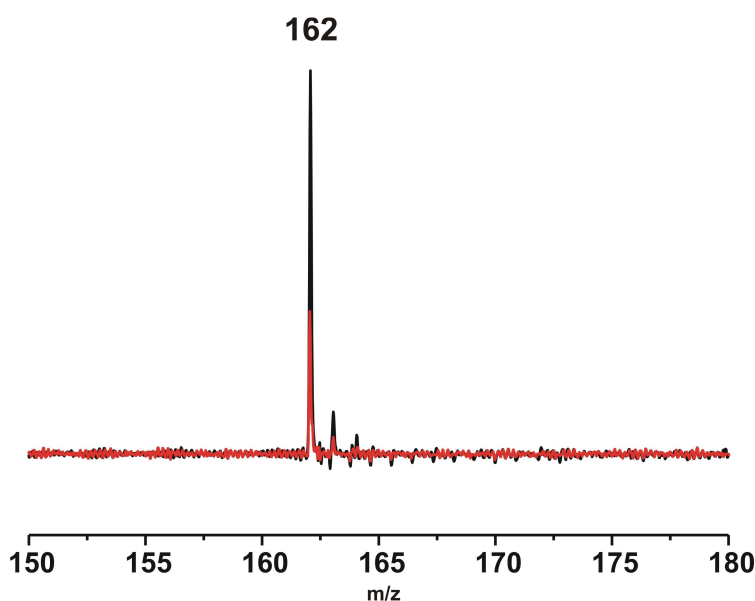


Abbildung 29: Massenspektrum von 3-Hydroxychromon

Wird der Anregungslaser im Bereich von 30400 bis 30770 cm^{-1} durchgestimmt, so erhält man das R2PI-Spektrum von 3-HC. Dieses ist im Bereich von 30300 bis 31600 cm^{-1} in Abbildung 30 gezeigt.

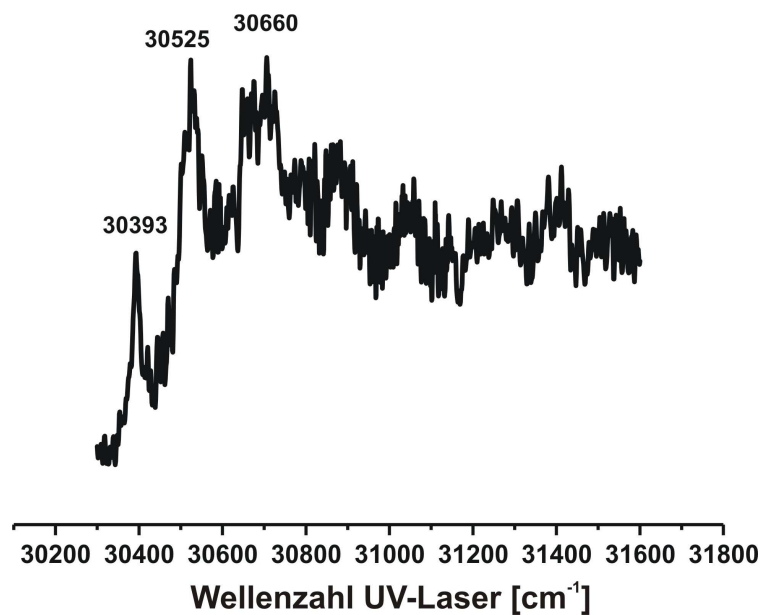


Abbildung 30: R2PI-Spektrum von 3-Hydroxychromon

Hier sind zwei scharfe Resonanzen bei 30393 und 30525 cm^{-1} zu erkennen. Eine weitere Resonanz tritt bei ca. 30660 cm^{-1} auf. Die Resonanz bei 30393 cm^{-1} kann dem Übergang $S_1 \leftarrow S_0$ zugeordnet werden. Die Resonanzen bei 30525 cm^{-1} und 30660 cm^{-1} , sowie die zu erkennende Feinstruktur zu höheren Wellenzahlen, können durch Anregung in niederenergetische Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustands erklärt werden. Aufgrund des deutlichen Unterschiedes in der Größe des Ionensignals, wird der Anregungslaser festfrequent mit 30525 cm^{-1} eingestrahlt (nicht mit 30393 cm^{-1}) und der Ionisationslaser im Bereich von 44100 bis 44650 cm^{-1} durchgestimmt. In Abbildung 31 ist die so gemessene Ionenstromkurve im Bereich von 44240 bis 44650 cm^{-1} dargestellt.

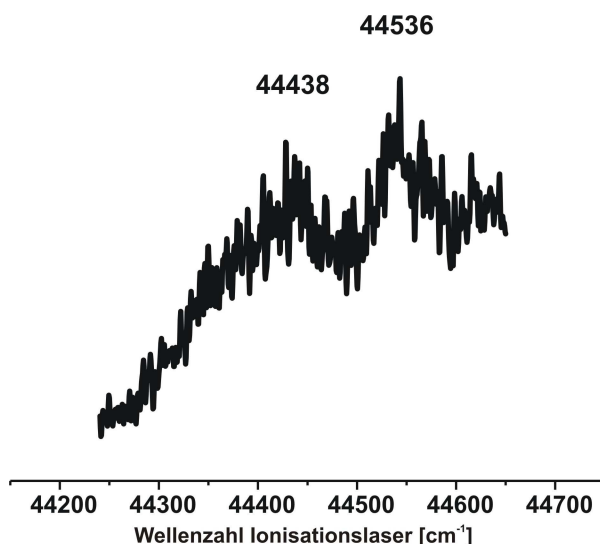


Abbildung 31: Ionenstromkurve von 3-Hydroxychromon

Hier sind zwei Maxima bei 44438 und 44536 cm⁻¹ zu erkennen. Eine exakte Bestimmung des Ionisationspotentials von 3-Hydroxychromon ist nicht möglich.

Um strukturelle Aussagen über 3-HC treffen zu können, ist es notwendig ein IR/R2PI-Spektrum zu messen. Hierzu wird mit den gewonnenen Informationen ein konstantes Ionensignal generiert, indem die UV-Laser festfrequent ($\tilde{\nu}_{L1}=30525$ cm⁻¹; $\tilde{\nu}_{L2}=44843$ cm⁻¹) eingestrahlt werden. Hierbei kann es auch zur Anregung von Wasserclustern kommen, die üblicherweise ein niederenergetischeres Ionisationspotential besitzen. Nun wird der IR-Laser 40 ns vor dem Anregungslaser eingestrahlt und durchgestimmt. Das so gemessene IR/R2PI-Spektrum im Bereich von 3100 bis 3750 cm⁻¹ ist in Abbildung 32 gezeigt.

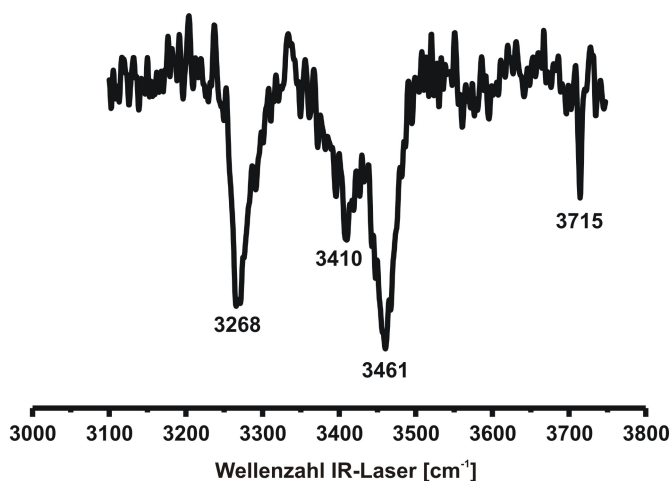


Abbildung 32: IR/R2PI-Spektrum von 3-Hydroxychromon

Im IR/R2PI-Spektrum sind vier Banden im Bereich der OH-Streckschwingungen zu erkennen: 3268, 3410, 3461 und 3715 cm^{-1} , zu erwarten ist lediglich eine. Eine Möglichkeit zur Erklärung der drei zusätzlichen Banden liegt in der Fragmentation von Wasserclustern. Schwingungen höherer Cluster können auf dem Massensignal des Monomers messbar sein, wenn es durch das Einstrahlen der UV-Laser aufgrund der Überschussenergie in den Wasserclustern zur Fragmentation dieser kommt. Das Massensignal der untersuchten Spezies wird in diesem Fall nicht ausschließlich aus den direkt angeregten Molekülen gebildet, sondern einen unbestimmten Teil tragen auch jene Fragmente bei. Ein spektroskopisch eindeutiges Indiz für diese Annahme ist die IR-Absorption bei 3715 cm^{-1} . Diese ist charakteristisch für die freie OH-Streckschwingung des Wassermoleküls. Bekannt ist dieses Phänomen auch aus den Messungen an 3-Hydroxyflavon.^[7,12] Auch hier konnten Absorptionen der Wassercluster auf der Massenspur des Monomers gemessen werden. Die Interpretation erfolgt aufgrund DFT-basierter Rechnungen, desweiteren wird die Analogie zum 3-HF genutzt. Es wurden verschiedene mögliche Geometrien von 3-HC optimiert. Diese sind schematisch in Abbildung 33 gezeigt.

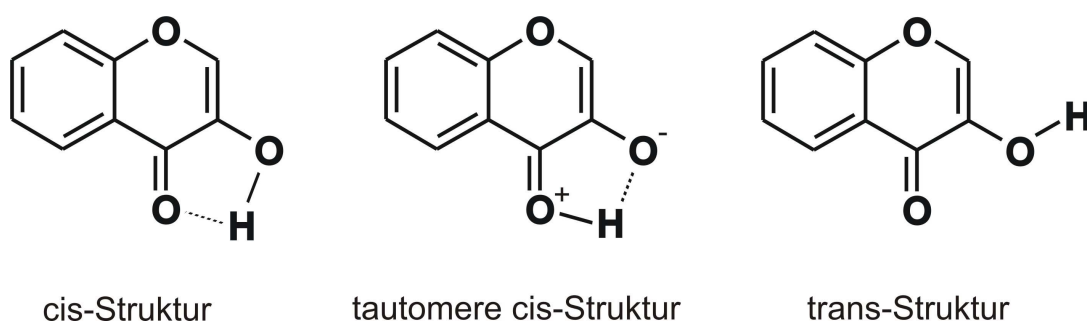


Abbildung 33: schematische Strukturen möglicher Geometrien von 3-Hydroxychromon

Zu jeder dieser Strukturen wurden Schwingungsfrequenzen berechnet (B3LYP/TZVP). Die berechneten OH-Streckschwingungen wurden mit einem Faktor von 0,9613 skaliert und sind sowohl für 3-HC als auch für 3-HF in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5: Vergleich berechneter und skaliertes OH-Streckschwingungsfrequenzen von 3-HC und 3-HF für verschiedene Geometrien im elektronischen Grundzustand

	Experiment	cis-Struktur	Tautomer	trans-Struktur	Quelle
$\nu_{\text{OH}}(\text{3-HC}) [\text{cm}^{-1}]$	3461/3268	3484	2990	3655	[101]
$\nu_{\text{OH}}(\text{3-HF}) [\text{cm}^{-1}]$	3276	3400	3057	3622	[7]

Das experimentelle IR-Spektrum zeigt eine mögliche Überlagerung durch Wassercluster. Dies ist in Analogie zu den Messungen an 3-HF. Als Absorption des Monomers kommen die beiden intensivsten Banden in Frage (3268 und 3461 cm^{-1}), diese sind nicht oder nur schwer durch Absorptionen der Wassercluster zu erklären. Die Bande bei 3410 cm^{-1} ist ebenso wie die Bande bei 3715 cm^{-1} durch eine mögliche Fragmentation von Wasserclustern erklärbar. Vergleicht man nun die berechneten OH-Streckschwingungsfrequenzen mit den beiden verbliebenen Banden, so ist ersichtlich, dass die tautomere cis-Struktur mit einer Schwingungsfrequenz von 2990 cm^{-1} als zugeordnete Struktur ausgeschlossen werden kann. Die berechnete trans-Struktur besitzt eine OH-Streckschwingungsfrequenz bei 3655 cm^{-1} . Diese freie OH-Streckschwingung ist um 171 cm^{-1} zu höheren Energien (in Bezug auf 3461 cm^{-1}) verschoben. Aufgrund dieser großen Verschiebung einer freien OH-Streckschwingung kann diese Struktur ebenfalls ausgeschlossen werden. Die verbleibende cis-Struktur zeigt eine Absorption bei 3484 cm^{-1} und ist aufgrund der Verschiebung um 23 cm^{-1} in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Es bleibt jedoch anzumerken, dass aufgrund der starken anharmonischen Kopplung der OH-Streck- mit einer OH-Biegeschwingung (bzw. CO-Streckschwingung) durchaus auch größere Verschiebungen in Frage kommen können. Um die Protonentransferkoordinate beschreiben zu können, sind mindestens zweidimensionale, anharmonische Rechnungen notwendig. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Bande bei 3268 cm^{-1} mit einer Verschiebung von 214 cm^{-1} der OH-Streckschwingung des 3-HC entspricht. Dies wurde auch schon für 3-HF beobachtet. Die OH-Streckschwingung wurde experimentell bei 3276 cm^{-1} gefunden. Eine Übersicht der berechneten OH-Schwingungsfrequenzen für verschiedene Geometrien ist in Tabelle 5 zu finden. Trotz einer Abweichung von 124 cm^{-1} konnte für den elektronischen Grundzustand die cis-Struktur zugeordnet werden. Alle auftretenden höherenergetischen Schwingungen konnten durch fragmentierte Wassercluster erklärt werden.

Die Frage nach der Frequenz der OH-Streckschwingung kann bis jetzt nicht abschließend beantwortet werden. Es wurde jedoch gezeigt, dass auch im Falle von 3-HC ausschließlich die cis-Struktur das IR-Spektrum zu erklären vermag, da die OH-Streckschwingungsfrequenz der trans-Struktur mit 3655 cm^{-1} als zu hoch und die der tautomeren cis-Struktur mit 2990 cm^{-1} als zu niedrig ausgeschlossen werden konnten. Somit kann auch in guter Übereinstimmung mit 3-HF die cis-Struktur zugeordnet werden.

Nachdem die Frage der Struktur von 3-Hydroxychromon im elektronischen Grundzustand beantwortet werden konnte, wird nun der elektronisch angeregte Zustand mittels UV/IR/UV-Spektroskopie untersucht und ein möglicher Protonentransfer diskutiert.

3.3.2 Der elektronisch angeregte Zustand

In Abbildung 34 ist das IR-Spektrum im Bereich von 3100 bis 3460 cm^{-1} des elektronisch angeregten Zustands gezeigt (UV/IR/UV). Es sind zwei Absorptionen zu erkennen: bei 3401 cm^{-1} und 3461 cm^{-1} . Die Absorption bei 3401 cm^{-1} kann einer OH-Streckschwingung des elektronisch angeregten Zustands zugeordnet werden. Die Bande bei 3461 cm^{-1} kann aufgrund der Pulsbreite des verwendeten IR-Lasers einer Absorption im elektronischen Grundzustand zugeordnet werden. Die Absorption im elektronischen Grundzustand bei 3268 cm^{-1} ist im IR-Spektrum des elektronisch angeregten Zustands hingegen nicht zu erkennen, da bei den Messungen in diesem Bereich ein IR-Lasersystem mit geringerer Pulsbreite verwendet wurde.

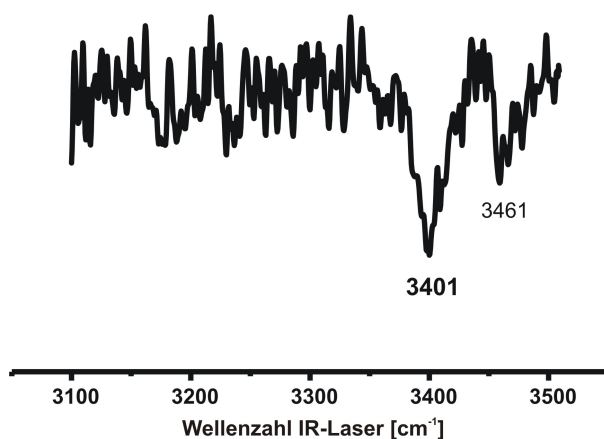


Abbildung 34: UV/IR/UV-Spektrum von 3-Hydroxychromon

Auffällig am IR-Spektrum des elektronisch angeregten Zustands ist, dass hier im Vergleich zum IR/R2PI-Spektrum keine Banden von fragmentierten Wasserclustern messbar sind. Dies ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass es bereits durch das Einstrahlen des Lasers zur elektronischen Anregung zu einer vollständigen Fragmentation der Wassercluster kommen muss. Ein Vergleich der IR-Spektren im Bereich von 3100 bis 3510 cm^{-1} der beiden untersuchten elektronischen Zustände ist in Abbildung 35 gezeigt.

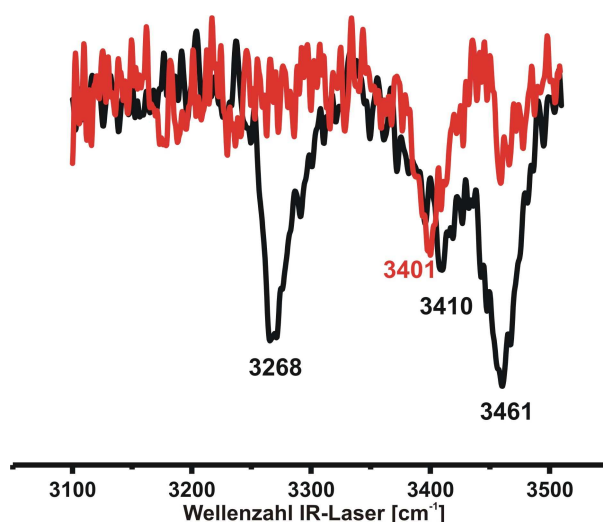


Abbildung 35: Vergleich der IR-Spektren S_0/S_1 von 3-Hydroxychromon

Hier ist nochmals deutlich die IR-Bande im elektronisch angeregten Zustand zu erkennen. Die Frage nach einem Protonentransfer kann durch Vergleich mit TDDFT-Rechnungen (B3LYP/TZVP) beantwortet werden. Hierfür wurden die OH-Streckschwingungsfrequenzen des elektronisch angeregten Zustands von möglichen Strukturen berechnet und mit 0,9613 skaliert. Eine Übersicht und ein Vergleich mit den entsprechend berechneten OH-Streckschwingungsfrequenzen von 3-HF ist in Tabelle 6 gegeben.

Tabelle 6: Vergleich berechneter und skaliertener OH-Streckschwingungsfrequenzen von 3-HC und 3-HF für verschiedene Geometrien im S_1

	Experiment	cis-Struktur	Tautomer	Quelle
$\nu_{\text{OH}}(3\text{-HC}) [\text{cm}^{-1}]$	3401	3077	3514	[101]
$\nu_{\text{OH}}(3\text{-HF}) [\text{cm}^{-1}]$	3350	2932	3432	[7]

Der Vergleich zwischen 3-HC und 3-HF zeigt, dass es für die berechneten Strukturen zu Änderungen in den Schwingungsfrequenzen der OH-Streckschwingungen durch Substitution des Phenylrings im 3-HF kommt. Diese ist für 3-HC stets zu höheren Energien verschoben. Die trans-Struktur konnte nicht zur Konvergenz gebracht werden.

Im UV/IR/UV-Spektrum von 3-HC wird eine IR-Absorption bei 3401 cm^{-1} beobachtet. Die berechnete Frequenz der cis-Struktur liegt hingegen bei 3077 cm^{-1} und ist somit um 324 cm^{-1} deutlich zu niedrigeren Energien verschoben. Die OH-Streckschwingung des Tautomers wurde mit 3514 cm^{-1} berechnet und weicht somit um 113 cm^{-1} zu höheren Energien vom experimentellen Befund ab. Somit kann die tautomere Struktur zugeordnet werden. Da für

den elektronischen Grundzustand die cis-Struktur zugeordnet werden konnte, bedeutet dies, dass es durch elektronische Anregung zu einer Protonentransferreaktion (ESPT) kommt.

Des Weiteren soll überprüft werden, ob die in der Lösung bei niedrigen Temperaturen gemessene verlängerte Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands auf die Experimente in der Gasphase übertragbar ist. Dazu wurde die Differenz zwischen Anregungs- und Ionisationslaser vergrößert und das Massensignal des 3-HC ausgelesen. Dieses ist in Abbildung 36 gezeigt.

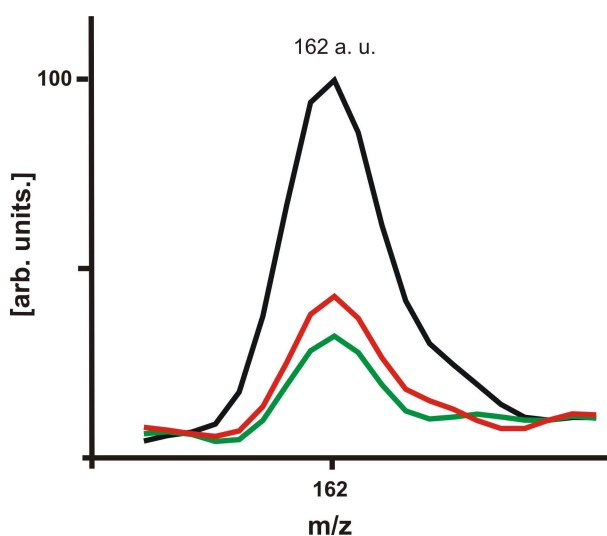


Abbildung 36: Massensignal von 3-HC in Abhängigkeit der Laserzeiten

- a) schwarz: 6 ns Differenz
- b) rot: 20 ns Differenz
- c) grün: 25 ns Differenz

Es ist zu erkennen, dass das Massensignal des Monomers mit vergrößertem zeitlichen Abstand zwischen Einstrahlen des Anregungs- und des Ionisationslasers abnimmt. Selbst bei einer Differenz von 20 ns ist noch ein „Zweifarbeneffekt“ zu erkennen. Das vorhandene Massensignal, bei einer zeitlichen Differenz von 25 ns gemessen, kommt als „einfarbiger“ Anteil zustande. Unbeachtet blieb u.a. die Pulsbreite der UV-Laser. Im Vergleich zu 3-HF zeigt sich jedoch, dass die Lebensdauer von 3-HC (ca. 20 ns) größer als die von 3-HF ist. Unter vergleichbaren Bedingungen wurde dort eine Lebensdauer von ca. 10 ns bestimmt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es bislang nicht gelang, die Schwingungsfrequenz des 3-HC im elektronischen Grundzustand im Molekularstrahlexperiment eindeutig zu bestimmen. Es konnte jedoch eindeutig die cis-Struktur zugeordnet werden.

Durch die hier durchgeführten IR/UV-spektroskopischen Untersuchung an 3-Hydroxychromon konnte gezeigt werden, dass es durch elektronische Anregung zu einer intramolekularen Protonentransferreaktion kommt, da für den S_1 -Zustand eindeutig die protonen transferierte, tautomere Struktur gefunden wurde.

Somit sind die Ergebnisse in konsequenter Übereinstimmung mit den größeren, bereits untersuchten Derivaten wie 3-Hydroxyflavon und 2-(2-Naphtyl)-3-hydroxychromon.^[7]

3.4 Bis(benzol)chrom

Bis(η^6 -benzol)chrom(0) (kurz: Dibenzolchrom oder Bis(benzol)chrom) ist ein neutraler metallorganischer Sandwichkomplex (siehe Abbildung 37), der sich auf Grund seiner geschlossenen 18-Elektronenschale und seiner hohen Symmetrie (D_{6h}) als Prototyp zu Untersuchungen etabliert hat.

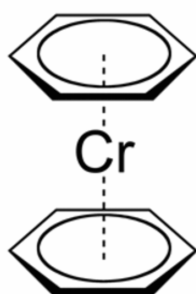


Abbildung 37: Schematische Struktur von Bis(benzol)chrom

Es ist bekannt, dass dieser Komplex fragmentationsfrei mittels UV-Licht ionisiert werden kann.^[61] Die literaturbekannten Werte des Ionisationspotentials sind jedoch schwankend und von der verwendeten Technik abhängig. Mittels Photoabsorptionsspektroskopie wurde ein Wert von $44020 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ ^[65] und durch Ein- bzw. Zwei-Photonen-MATI-Spektroskopie ein Wert von $44087 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $44087 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ^[102,103] bestimmt. Analysen mittels ZEKE-Spektroskopie liefern ein Ionisationspotential von $44081 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ^[104]. Das durch hochauflösende MATI-Spektroskopie experimentell bestimmte Ionisationspotential beträgt $44090 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ^[105].

Die Anregungsenergie für den $3d_z^2 \rightarrow R4p_{x,y}$ Übergang wurde ebenfalls bestimmt und mit 26754 cm^{-1} angegeben.^[61]

Erste IR-spektroskopische Untersuchungen in der Gasphase an diesem Komplex wurden bereits 1969 von Ngai *et al.* durchgeführt^[106] Hier wurde das im Bereich von $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ gemessene IR-Spektrum mit dem des Feststoffs verglichen. Die schwingungsspektroskopischen Studien wurden 1971 mittels Raman-Spektroskopie ausgeweitet und um theoretische Betrachtungen (FG-Matrix Methode nach Wilson) ergänzt.^[107] Erste schwingungsspektroskopische Untersuchungen im elektronisch angeregten Zustand wurden von Ketkov *et al.* 2004 durchgeführt. In dieser Arbeit wurde die vibronische

Struktur des REMPI-Spektrums für den Rydberg-Zustand $R4p_{x,y}$ untersucht und intermolekulare Schwingungen zugeordnet.^[62] Erste schwingungsspektroskopische Aussagen zum kationischen Grundzustand wurden 2006 mittels ZEKE-Spektroskopie getätigt.^[104] Die umfassendste schwingungsanalytische Untersuchung des Fingerprintbereichs im kationischen Grundzustand wurde mittels hochauflösender MATI-Spektroskopie erzielt.^[105] Hier wurden den experimentellen Ergebnissen mit Hilfe von DFT-basierten theoretischen Untersuchungen niederenergetische Schwingungen zugeordnet.

Theoretische Studien zu Bis(benzol)chrom wurden bislang nicht nur für den kationischen Grundzustand, sondern auch für den elektronischen Grundzustand durchgeführt. So wurden z. B. Schwingungsfrequenzen und Ionisationsenergien mittels DFT berechnet, ebenso geometrische Parameter.^[63] Der Cr-C-Abstand beträgt demnach 2,154 Å und ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell durch Elektronenstreuung ermittelten Wert von 2,150 Å (+/-0,002 Å)^[108].

Des Weiteren wurden auch Cluster der metallorganischen Substanz wie Bis(benzol)chrom- Ar_n mit bis zu 15 Argon-Atomen untersucht.^[64] In dieser Arbeit wurden Experimente im Molekularstrahl durchgeführt und die schrittweise Anlagerung der Solvatmoleküle untersucht. Aus der Veränderung des Ionisationspotentials durch schrittweise Anlagerung von Solvatmolekülen wurden im Vergleich mit *ab initio* Rechnungen bevorzugte Bindungsmotive diskutiert. Für eine maximale Anzahl von sechs Ar-Atomen verringert sich das Ionisationspotential pro Solvatatom um 151 cm^{-1} . Für $n = 7-12$ nimmt das IP je koordiniertem Ar-Atom um 82 cm^{-1} ab.

Trotz der umfangreichen Studien zu diesem Komplex sind bislang keine direkt durch kombinierte IR/UV-Spektroskopie gewonnenen strukturellen Informationen bekannt.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen an diesem Komplex steht daher die Frage, ob es gelingt ein IR-Spektrum einer neutralen metallorganischen Substanz im elektronisch angeregten Zustand aufzunehmen und ob es nach elektronischer Anregung zu einer strukturellen Änderung in dem untersuchten Molekül kommt. Der untersuchte elektronische Zustand ist der Rydberg-Zustand $R4p_{x,y}$.⁴

⁴ Die Termschemata in Kap. 2.2 sind äquivalent zu verwenden, die Bezeichnung „ S_1 “ hingegen durch „ $R4p_{x,y}$ “ zu ersetzen.

Aufgrund unterschiedlicher Literaturangaben zum Ionisationspotential und zwecks optimaler Einstellung der experimentellen Bedingungen zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung, wurden die literaturbekannten REMPI- und MATI-Spektren sowie die Ionenstromkurve reproduziert.

Zur Überführung in die Gasphase wird Bis(benzol)chrom auf ca. 160 °C erhitzt. Als Expansionsgas wird Helium verwendet.

Im Folgenden werden die Ergebnisse für den elektronischen Grundzustand wie auch für den elektronisch angeregten Zustand zusammengefasst und diskutiert.

3.4.1 Der elektronische Grundzustand

Abbildung 38 zeigt das UV/VIS-Absorptionsspektrum von Bis(benzol)chrom in Lösung im Bereich von 200 bis 750 nm, als Lösungsmittel dient Pentan. Es ist ein Absorptionsmaximum bei 305 nm zu erkennen (I), sowie zwei Schultern (II und III).

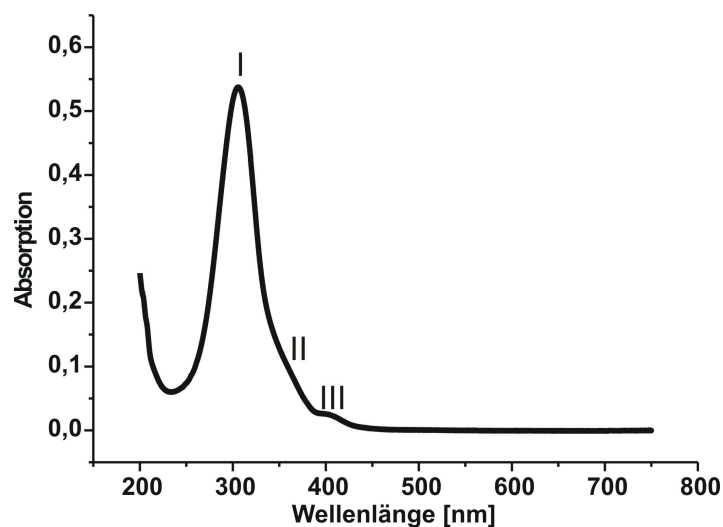


Abbildung 38: UV Absorptionsspektrum von Bis(benzol)chrom in Pentan

Zur Interpretation können I bis III verschiedenen elektronischen Übergängen zugeordnet werden: In diesen Bereichen liegen z. B. Ligand-Metall- bzw. Metall-Ligand-zentrierten-Charge-Transfer-Übergängen. III kann u. a. einer elektronischen bzw. vibronischen Anregung in Rydberg-Zustände entsprechen.

Zunächst wurde anhand der bereits publizierten Daten die Wellenlängen der verwendeten Laser eingestellt und das Massenspektrum von Bis(benzol)chrom aufgenommen. Abbildung 39 zeigt in rot das Massenspektrum für das „Einfarben-Experiment“ ($\tilde{\nu}_{L1}=26743\text{ cm}^{-1}$). In schwarz ist das Massenspektrum des „Zweifarbigen-Experimentes“ ($\tilde{\nu}_{L1}=26743\text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{L2}=17640\text{ cm}^{-1}$) zu sehen. Ein Vergleich der Spektren zeigt im „Zweifarbigenexperiment“ einen um den Faktor 6 größeren Peak der Masse 208 a.u. Dieser kann dem intakten Bis(benzol)chrom zugeordnet werden. Durch Verwendung eines langwelligeren Lasers zur Ionisation wird die Überschussenergie um ca. 9000 cm^{-1} verringert, somit kommt es zu einer Verminderung der Fragmentation des Probenmoleküls und die Intensität der Muttermasse steigt.

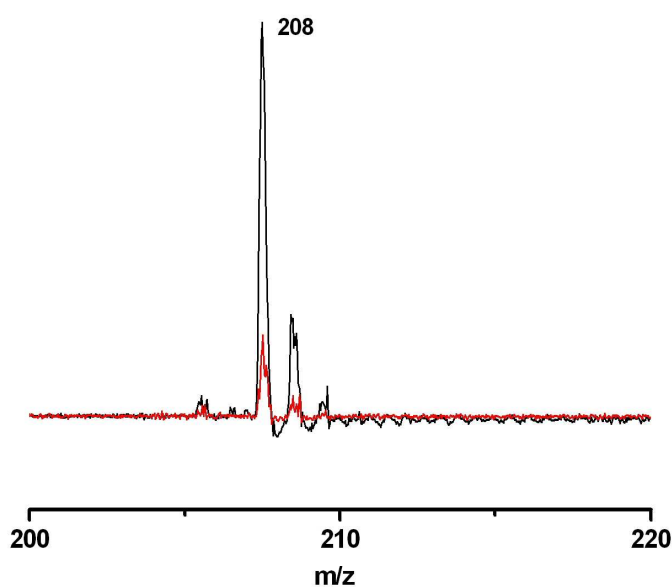


Abbildung 39: Vgl. Massenspektren von Bis(benzol)chrom bei 1+1- bzw. 1+1'-Ionisation

Wird der Anregungslaser durchgestimmt, so lässt sich das R2PI-Spektrum von Ketkov *et al.*^[61] reproduzieren. Dieses ist in Abbildung 40 im Bereich von 26600 bis 27400 cm^{-1} gezeigt, als Ionisationswellenlänge wurde $\tilde{\nu}_{L2}=17640 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Man erkennt ein Maximum des Ionensignals bei $\tilde{\nu}_{L1}=26743 \text{ cm}^{-1}$. Dieser elektronische Übergang entspricht der Anregung in den Rydberg-Zustand $R4p_{x,y}$.

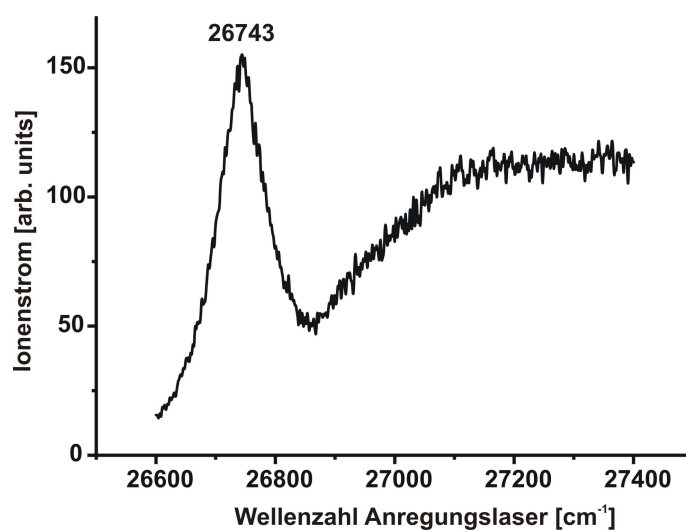


Abbildung 40: R2PI-Spektrum von Bis(benzol)chrom

Eine Schwingungsprogression ist nicht zu erkennen; ab 26850 cm^{-1} kommt es zu einem erneuten Anstieg des Ionensignals, bevor es ab ca. 27100 cm^{-1} in ein Ionensignal mit konstanter Intensität übergeht.

Wird der Anregungslaser festfrequent eingestrahlt ($\tilde{\nu}_{L1}=26743 \text{ cm}^{-1}$) und der Ionisationslaser durchgestimmt, so lässt sich die Ionenstromkurve von Bis(benzol)chrom ermitteln. Diese ist für den Bereich von 17300 bis 17400 cm^{-1} in Abbildung 41 gezeigt.

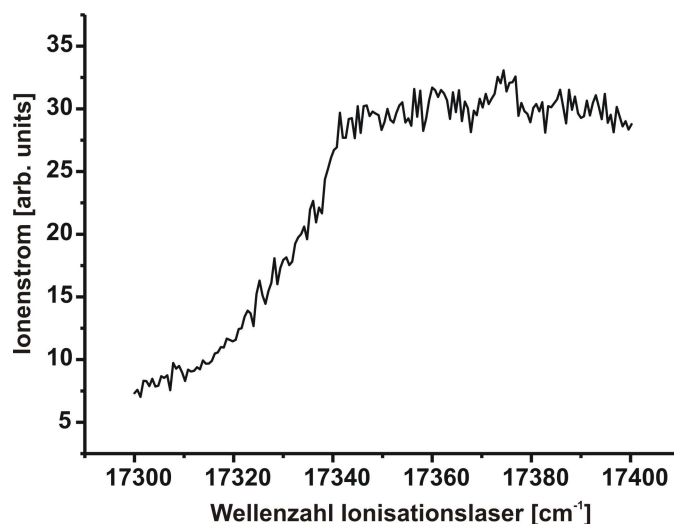


Abbildung 41: Ionenstromkurve von Bis(benzol)chrom

Hier ist ein Anstieg über ca. 40 cm^{-1} zu erkennen, bevor die Signalintensität ab ca. 17340 cm^{-1} konstant wird. Aus ihr lässt sich das Ionisationspotential der Probensubstanz ermitteln.

Eine genauere Bestimmung des Ionisationspotentials ist durch die Aufnahme eines MATI-Spektrums möglich. Dieses ist in Abbildung 42 gezeigt.

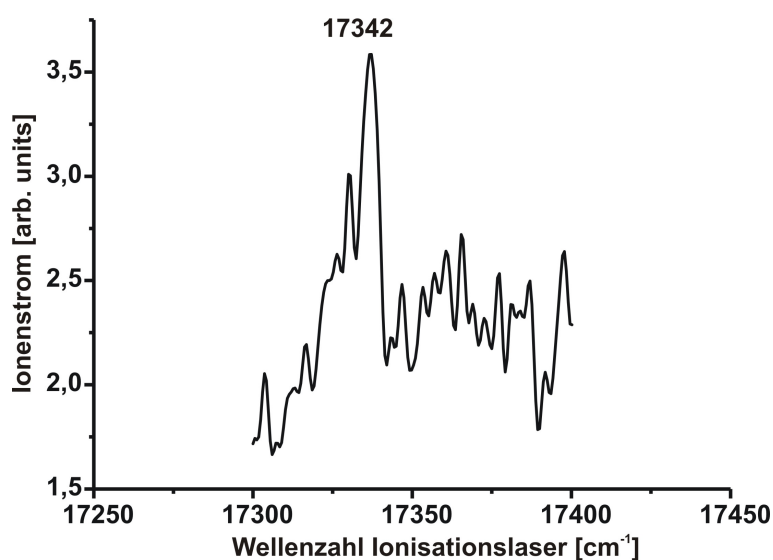


Abbildung 42: MATI-Spektrum Bis(benzol)chrom

Um das Ionisationspotential zu bestimmen, werden die Energien des Anregungs- und Ionisationslasers addiert. Der Anregungslaser wird wieder mit einer Wellenlänge von 26743 cm^{-1} eingestrahlt. Der Ionisationslaser wird im Bereich von 17300 bis 17400 cm^{-1} durchgestimmt. Es ist ein scharfes Maximum bei 17342 cm^{-1} zu erkennen. Es wurde bereits die elektrische Feldkorrektur berücksichtigt. Das Ionisationspotential von Bis(benzol)chrom kann folglich mit 44085 cm^{-1} angegeben werden.

Basierend auf diesen Messungen lassen sich Anregungs- und Ionisationslaser optimal einstellen ($\tilde{\nu}_{L1}=26743\text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{L2}=17640\text{ cm}^{-1}$). Sie werden zeitgleich eingestrahlt und so ein konstantes Ionensignal erzeugt. Zur Messung des IR-Spektrums wird der IR-Laser 90 ns vor dem Anregungslaser eingestrahlt und durchgestimmt. Das IR-Spektrum des elektronischen Grundzustands im Bereich von 3000 bis 3100 cm^{-1} ist in Abbildung 43 gezeigt. Hier ist ein Absorptionsmaximum bei 3056 cm^{-1} zu erkennen. Diese Bande kann CH-Streckschwingungen zugeordnet werden. Es wurde hiermit erstmals ein IR/R2PI-Spektrum von Bis(benzol)chrom in einem Molekularstrahlexperiment aufgenommen.

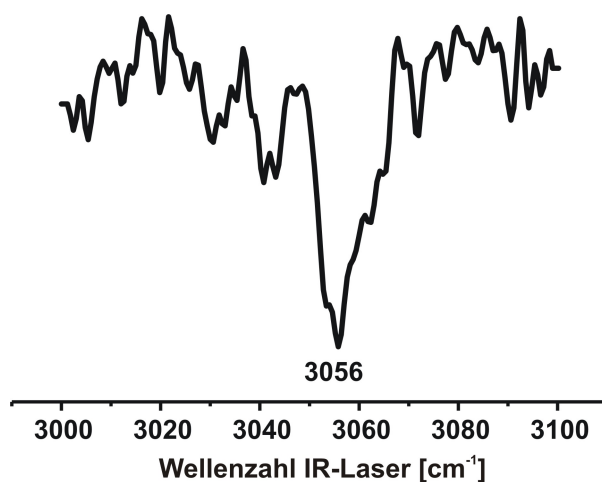


Abbildung 43: IR Spektrum Bis(benzol)chrom im S_0

3.4.2 Der elektronisch angeregte Zustand

Um strukturelle Aussagen über den elektronisch angeregten Zustand machen zu können, wird dessen IR-Spektrum gemessen. Dazu wird der Anregungslaser mit einer Wellenlänge von 26743 cm^{-1} eingestrahlt. Mit einer zeitlichen Verzögerung von 5 ns wird der Ionisationslaser mit einer Wellenlänge von 17640 cm^{-1} eingestrahlt. Der IR Laser wird 4 ns nach dem Anregungs- und 1 ns vor dem Ionisationslaser eingestrahlt und im Bereich von 3000 bis 3100 cm^{-1} durchgestimmt. Das so gemessene IR Spektrum ist in Abbildung 44 gezeigt.

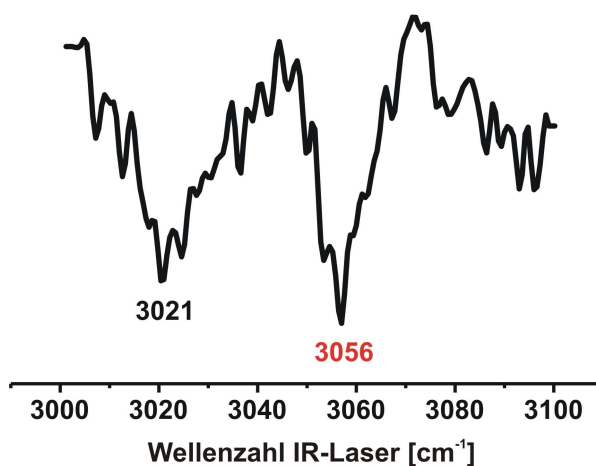


Abbildung 44: IR Spektrum von Bis(benzol)chrom im Rydberg-Zustand

Das Schwingungsspektrum des $R4p_{x,y}$ -Zustands zeigt zwei Absorptionsmaxima bei 3021 und 3056 cm^{-1} . Bedingt durch die Pulsbreite des IR-Lasers können in den IR-Spektren angeregter Zustände auch Übergänge des elektronischen Grundzustands beobachtet werden. So kann die Bande bei 3056 cm^{-1} einem Übergang im elektronischen Grundzustand zugeordnet werden (siehe Abbildung 43).

Die Absorption mit einem Maximum bei 3021 cm^{-1} wird eindeutig einer Schwingung im elektronisch angeregten Zustand zugeordnet. Die Rotverschiebung deutet auf eine strukturelle Änderung nach elektronischer Anregung im untersuchten Komplex hin. Theoretische Untersuchungen hierzu werden im Arbeitskreis derzeit durchgeführt, Ergebnisse liegen noch nicht vor.

Das untersuchte Bis(η^6 -benzol)chrom(0) wurde als metallorganische Modellsubstanz für die Anwendung kombinierter IR/UV-spektroskopischer Methoden gewählt. Aus den oben

genannten Gründen wurden sowohl die R2PI- und MATI-Spektren als auch die Ionenstromkurve reproduziert. Die Anregungsenergie des $R4p_{x,y}$ -Zustands wurde mit 26743 cm^{-1} ermittelt, das aus dem MATI-Spektrum bestimmte Ionisationspotential von Bis(benzol)chrom beträgt 44085 cm^{-1} . Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit den literaturbekannten Angaben.

Es gelang erstmals ein IR-Spektrum einer metallorganischen Substanz mittels isomerenselektiver IR/UV-spektroskopischer Methoden in einem Molekularstrahlexperiment zu messen. Dies erfolgte sowohl für den elektronischen Grund- als auch für einen elektronisch angeregten Zustand.

Da mit diesen Untersuchungen gezeigt wurde, dass auch neutrale metallorganische Substanzen für isomerenselektive Analysen mittels kombinierter IR/UV-spektroskopischer Methoden zugänglich sind, können diese Studien auf weitere, katalytisch relevante, Komplexe ausgeweitet werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit strukturellen Untersuchungen in elektronisch angeregten Zuständen. Hierzu wurde dihydratisiertes 3-Hydroxyflavon, 3-Hydroxychromon und als metallorganische Verbindung Bis(benzol)chrom untersucht. Desweiteren wurde mit 7-Hydroxy-4-methylcoumarin ein photochemisch aktives, mikrosolvatisiertes System im elektronischen Grundzustand mittels kombinierter IR/UV-Spektroskopie studiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue spektroskopische Technik zur Messung des isomerenselektiven IR-Spektrums im elektronisch angeregten Zustand entwickelt. Diese Quadrupelresonanzmethode wird eingesetzt, sollte die Isomerenselektivität der R2PI-Methode verloren gehen.

Im Folgenden werden die Schwerpunkte dieser Arbeit noch einmal zusammengefasst.

Das erste untersuchte Molekül war dihydratisiertes 3-Hydroxyflavon. Dieser Cluster wurde als erster isolierter Protonenleiter im elektronisch angeregten Zustand mittels kombinierter IR/UV-spektroskopischen Techniken untersucht. So konnten direkte strukturelle Informationen gewonnen werden. Jedoch ließen die IR-Spektren des elektronischen Grund- sowie des elektronisch angeregten Zustands vermuten, dass im Molekularstrahlexperiment zwei Isomere parallel vorliegen und die ansonsten isomerenselektive Methode der resonanten 2-Photonen-Anregung (R2PI) hier zwei Isomere mit nahezu identischer Anregungsenergie ionisiert. Um einen experimentellen Beweis für diese Annahme liefern zu können, wurde in der vorliegenden Arbeit eine IR/IR-Lochbrenn-Methode angewandt, durch die erstmals der experimentelle Beweis erbracht wurde, dass es zur elektronischen Anregung der beiden stabilsten Isomere kommt. Es konnte nicht nur einer Zuordnung der IR-Banden vollzogen sondern auch eine eindeutige strukturelle Zuordnung der Isomere getroffen werden.

Neben dieser Methode zur Isomerenselektion für den elektronischen Grundzustand wurde eine neue spektroskopische Technik zur Trennung zweier Isomere mit isoenergetischen elektronischen Übergängen zur Aufnahme eines isomerenselektiven IR-Spektrums für einen elektronisch angeregten Zustand entwickelt und etabliert. Diese Methode basiert auf einer Quadrupelresonanz-Anregung unter Verwendung von vier unabhängigen Lasersystemen. Hierbei findet die Isomerentrennung wiederum durch resonante vibratorische Anregung eines Isomers im elektronischen Grundzustand statt. Durch die Depopulation des Schwingungsgrundzustands nur eines Isomers, erfolgt für dieses nur in geringem Umfang

eine elektronische Anregung und Ionisation durch die UV-Laser. Wird der IR-Laser nun nach erfolgter elektronischer Anregung und vor der Ionisation des Probenmoleküls durchgestimmt, wird im Wesentlichen das IR-Spektrum des verbliebenen Isomers gemessen.

Mit diesen Techniken konnte der Beweis erbracht werden, dass es aufgrund gleicher Anregungsenergien zur UV-Anregung und Ionisation zweier Isomere kommt. Die Absorptionen der überlagernden IR-Spektren konnten den einzelnen Isomeren zugeordnet werden. Ebenso war es möglich, mit der neuen Quadrupelresonanz-Technik eine eindeutige strukturelle Zuordnung der Isomere für den S_1 -Zustand treffen zu können.

Als weiterer Teil dieser Arbeit wurde 3-Hydroxychromon untersucht. Hier stand bei den Untersuchungen die Frage einer Protonentransfer-Reaktion nach elektronischer Anregung im Vordergrund. Es konnte sowohl für den elektronischen Grundzustand wie auch für den elektronisch angeregten Zustand eine Struktur zugeordnet werden. Des Weiteren konnte eine intramolekulare Protonentransferreaktion nachgewiesen werden. Ferner wurde gezeigt, dass die in der Literatur für Experimente in Lösung bekannte verlängerte Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands für niedrige Temperaturen auch auf Experimente in der Gasphase übertragen werden kann.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Mikrosolvatation von 7-Hydroxy-4-methylcoumarin (7-HC). Es wurden die Wassercluster mit vier bis sechs angelagerten Wassermolekülen analysiert. Die experimentell gemessenen Spektren wurden anschließend mit DFT-basierten Rechnungen verglichen und mögliche Strukturen sowie Struktur motive zur Anlagerung der Wassermoleküle diskutiert. Es zeigte sich, dass es bevorzugt zu einer Insertierung einer Brücke bestehend aus vier Wassermolekülen zwischen die Carbonyl- und der Hydroxyl-Gruppe des Coumarin-Derivates kommt. Weitere Wassermoleküle werden auf verschiedene Weise an diese Wasserbrücke angelagert. Für alle untersuchten Wassercluster konnte eine Struktur zugeordnet werden.

In einer theoretischen Arbeit wurde für $7\text{-HC}(\text{H}_2\text{O})_3$ eine Protonentransfer-Reaktion über den gebildeten „proton-wire“ prognostiziert.^[40] Ein experimenteller Nachweis hierfür steht jedoch noch aus. Daher soll in weiteren Untersuchungen die Reaktivität im elektronisch angeregten Zustand von mikrosolvatisiertem 7-Hydroxy-4-methylcoumarin untersucht werden.

Der dritte Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die spektroskopische Untersuchung von Bis(benzol)chrom. Der metallorganische Sandwich-Komplex diente als Prototyp dieser

Substanzklasse. Hier gelang es zum ersten Mal direkte strukturelle Informationen mittels kombinierter IR/UV-Spektroskopie des elektronischen Grund- wie auch eines elektronisch angeregten Zustands zu erhalten. Ein Vergleich der IR-Spektren beider elektronischer Zustände im Bereich von 3000 bis 3100 cm^{-1} zeigt eine Verschiebung der CH-Streckschwingung zu niedrigeren Energien nach elektronischer Anregung, was auf eine strukturelle Änderung des untersuchten Moleküls schließen lässt. Detaillierte theoretische Untersuchungen zur Struktur im elektronisch angeregten Zustand stehen noch aus. Es konnte gezeigt werden, dass sich die verwendeten isomeren- und massenselektiven spektroskopischen Methoden auch auf diese Substanzklasse anwenden lassen und somit eine strukturelle Untersuchung von katalytisch aktiven Organometallverbindungen im elektronischen Grundzustand, wie auch nach photochemischer Anregung möglich ist.

5. Literaturverzeichnis

- [1] D. Toyama, S. Marangoni, E. Diz-Filho, S. Oliveira, M. Toyama, *Toxicon* **2009**, 53, 417.
- [2] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chemical Physics* **2003**, 294, 73.
- [3] I. Hünig, C. Plützer, K. A. Seefeld, D. Löwenich, M. Nispel, K. Kleinerannns, *ChemPhysChem* **2004**, 5, 1427.
- [4] T. Schultz, E. Samoylova, W. Radloff, I. V. Hertel, A. L. Sobolewski, W. Domcke *Science* **2004**, 306, 1765.
- [5] C. Plützer, I. Hünig, K. Kleinerannns, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5, 1158.
- [6] P. K. Sengupta, M. Kasha, *Chemical Physics Letters* **1979**, 68, 382.
- [7] K. Bartl, A. Funk, K. Schwing, H. Fricke, G. Kock, H.-D. Martin, M. Gerhards, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11, 1173.
- [8] M. Itoh, K. Tokumura, Y. Tanimoto, Y. Okada, H. Takeuchi, K. Obi, I. Tanaka, *Journal of American Chemical Society* **1982**, 104, 4146.
- [9] M. Itoh, Y. Fujiwara, M. Sumitani, K. Yoshihara, *Journal of Physical Chemistry* **1986**, 90, 5672.
- [10] J. F. Nagle, H. J. Morowitz *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1978**, 75, 298.
- [11] J. F. Nagle, S. Tristram-Nagle, *Journal of Membraine Biology* **1983**, 74, 1.
- [12] K. Bartl, A. Funk, M. Gerhards, *Journal of Chemical Physics* **2008**, 129, 234306.
- [13] V. A. Shubert, T. S. Zwier, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 13283.
- [14] R. D. H. Murray, *Natural Product Reports* **1989**, 6, 591.
- [15] P. Arora, S. Das, N. Arora, A. B. U. S. Gawai, *International Journal of Pharmacy and Life Science* **2010**, 1, 113.
- [16] Y. Kurashige, T. Nakajima, S. Kurashige, K. Hirao, Y. Nishikitani, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 5544.
- [17] B. A. Gregg, *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 1215.
- [18] W. Campbell, K. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. Walsh, K. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Gratzel, D. Officer, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 11760.
- [19] Z.-S. Wang, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, H. Sugihara, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 3907.
- [20] B. Abrams, Z. Diwu, O. Guryev, S. Aleshkov, R. Hingorani, M. Edinger, R. Lee, J. Link, T. Dubrovsky, *Analytical Biochemistry* **2009**, 386, 262.
- [21] A. M. Trozzolo, A. Dienes, C. V. Shank, *Journal of American Chemical Society* **1974**, 96, 4699.
- [22] F. Bayrakceken, A. Yaman, M. Hayvali, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2005**, 61, 983.
- [23] S. S. Anufrik, V. V. Tarkovskii, V. M. Nikitchenko, *Journal of Applied Spectroscopy* **1999**, 66, 772.
- [24] S. S. Keskin, N. Aslan, F. Bayrakceken, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2007**, 67, 1067.
- [25] Thieme Chemistry (Ed.), *Roempp Online Version 3.1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2007**.
- [26] Y. Chen, P. M. Palmer, M. Topp, *International Journal of Mass Spectrometry* **2002**, 220, 231.
- [27] P. M. Palmer, Y. Chen, M. Topp, *Chemical Physic Letters* **2000**, 318,440.

- [28] S. Chakraborty, A. Patzer, O. Dopfer, *Journal of Chemical Physics* **2010**, *133*, 44307.
- [29] A. Patzer, S. Chakraborty, O. Dopfer, *Phys. Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 15704.
- [30] S. Mata, V. Cortijo, W. Caminati, J. L. Alonso, M. E. Sanz, J. C. López, S. Blanco, *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 11393.
- [31] J. J. Szymczak, T. Müller, H. Lischka, *Chemical Physics* **2010**, *375*, 110.
- [32] V. A. Shubert, C. W. Müller, T. S. Zwier, *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 8067.
- [33] J. R. Clarkson, J. M. Herbert, T. S. Zwier, *Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 134306.
- [34] M. Gerhards, A. Jansen, C. Unterberg, A. Gerlach, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 74320.
- [35] M. Gerhards, C. Unterberg, *Applied Physics A* **2001**, *72*, 273.
- [36] S. I. Ishiuchi, M. Sakai, Y. Tsuchida, A. Takeda, Y. Kawashima, M. Fujii, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, *Angewandte Chemie, International Edition* **2005**, *44*, 6149.
- [37] A. Patzer, J. Langer, H. Knorke, H. Neitsch, O. Dopfer, M. Miyazaki, K. Hattori, A. Takeda, S. I. Ishiuchi, M. Fujii, *Chemical Physics Letters* **2009**, *474*, 7.
- [38] S. I. Ishiuchi, M. Sakai, Y. Tsuchida, A. Takeda, Y. Kawashima, O. Dopfer, K. Müller-Dethlefs, M. Fujii, *Journal of Chemical Physics* **2007**, *127*, 114307.
- [39] I. Georgieva, N. Trendafilova, A. Aquino, H. Lischka, *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 11860.
- [40] I. Georgieva, N. Trendafilova, A. J. A. Aquino, H. Lischka, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 127.
- [41] D. Jacquemin, E. A. Perpète, X. Assfeld, G. Scalmani, M. J. Frisch, C. Adamo, *Chemical Physics Letters* **2007**, *438*, 208.
- [42] T. Moriya, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1988**, *61*, 1873
- [43] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. Scalmani, M. J. Frisch, X. Assfeld, A. C. Ciofini, *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 164324.
- [44] R. S. Stoll, S. Hecht, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 5176.
- [45] R. Salomon, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 485.
- [46] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 551.
- [47] M. S. Wrighton (Ed.), *Advances in Chemistry*, American Chemical Society, Washington, D.C., **1978**.
- [48] J. L. Graff, R. D. Sanner, M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101*, 273.
- [49] T. Karlen, A. Ludi, A. Mühlebach, P. Bernhard, C. Pharisa, *Journal of Polymer Science A* **1995**, *33*, 1665.
- [50] A. Hafner, P. A. van der Schaaf, A. Mühlebach, Paul Bernhard, U. Schaedeli, T. Karlen, A. Ludi, *Progress in Organic Coatings* **1997**, *32*, 89.
- [51] A. Hafner, A. Mühlebach, P. A. van der Schaaf, *Angewandte Chemie, International Edition* **1997**, *36*, 2121.
- [52] L. Delaude, M. Szypa, A. Demonceau, A. F. Noels, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, *344*, 749.
- [53] S. Y. Ketkov, H. L. Selzle, E. W. Schlag, G. A. Domrachev, *Inorganic Chemistry Communications* **2002**, *5*, 909.
- [54] S. Y. Ketkov, H. L. Selzle, E. W. Schlag, G. A. Domrachev, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 4041.
- [55] S. Leutwyler, U. Even, J. Jortner, *Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 3026.
- [56] A. T. Armstrong, F. Smith, E. Elder, S. P. McGlynn, *Journal of Chemical*

- Physics* **1967**, 46, 4321.
- [57] Y. Kimelfeld, E. Smirnova, V. Aleksanyan, *Journal of Molecular Structure* **1973**, 19, 329.
- [58] S. Niles, D. A. Prinslow, C. A. Wight, P. B. Armentrout, *Journal of Chemical Physics* **1992**, 97, 3115.
- [59] F. Rocquet, L. Berreby, J. Marsault, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1973**, 29, 1101.
- [60] S. Ketkov, H. L. Selzle, E. W. T. S. N. Schlag, *Chemical Physics* **2003**, 293, 91.
- [61] S. Y. Ketkov, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Molecular Physics* **2004**, 102, 1749.
- [62] S. Y. Ketkov, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Journal of Chemical Physics* **2004**, 121, 149.
- [63] S. Y. Ketkov, H. L. Selzle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2007**, 221, 597.
- [64] K.-W. Choi, S. Choi, D.-S. Ahn, S. Han, T. Y. Kang, S. J. Baek, S. K. Kim, *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 7125.
- [65] S. Y. Ketkov, J. C. Green, C. P. Mehnert, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997**, 93, 2461.
- [66] G. A. Domrachev, S. Y. Ketkov, G. A. Razuvaev *Journal of Organometallic Chemistry* **1987**, 328, 341.
- [67] M. C. Boehm, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil A: Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie* **1982**, 37A, 1193
- [68] E. O. Fischer, W. Hafner, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1955**, 10, 665
- [69] R. Sahnoun, C. Mijoule, *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, 105, 6176.
- [70] V. M. Rayón, G. Frenking, *Organometallics* **2003**, 22, 3304.
- [71] A. Perrier, D. Gourier, L. Joubert, C. Adamo, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5, 1337.
- [72] P. M. Johnson, *Journal of Chemical Physics* **1976**, 64, 4143.
- [73] V. S. Antonov, I. N. Knyazev, V. S. Letokhov, V. M. Matiuk, V. G. Movshev, V. K. Potapov, *Optics Letters* **1978**, 3, 37.
- [74] H. J. Neusser, U. Boesl, E. W. Schlag, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil A: Astrophysik, Physik und Physikalische Chemie* **1978**, 33, 1546.
- [75] R. H. Page, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *Journal of Chemical Physics* **1988**, 88, 4621.
- [76] C. Riehn, C. Lahmann, B. Wassermann, B. Brutschy, *Chemical Physics Letters* **1992**, 197, 443.
- [77] S. Tanabe, T. Ebata, M. Fujii, N. Mikami, *Chemical Physics Letters* **1993**, 215, 347.
- [78] T. S. Zwier, *Annual Review of Physical Chemistry* **1996**, 47, 205.
- [79] M. Gerhards, C. Unterberg, A. Gerlach, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4, 5563.
- [80] T. Ebata, N. Mizuochi, T. Watanabe, N. Mikami, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 546.
- [81] Y. Chen, M. R. Topp, *Chemical Physics* **2002**, 283, 249.
- [82] K. Bartl, A. Funk, M. Gerhards, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 1882.
- [83] L. Zhu, P. Johnson, *Journal of Chemical Physics* **1991**, 94, 5769.
- [84] G. Reiser, H. Abenicht W., K. Müller-Dethlefs, *Chemical Physics Letters* **1988**, 152, 119.
- [85] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annual Review of Physical Chemistry* **1991**, 42, 109.
- [86] K. Müller-Dethlefs (Ed.), *High Resolution Laser Photoionization and Photoelectrons Studies*, J. Wiley & Sons Ltd, New York **1995**.
- [87] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Angewandte Chemie, International Edition* **1998**, 37, 1346.
- [88] F. Merkt, T. Softley, *International Reviews. in Physical Chemistry* **1993**, 12, 205.

- [89] H. Nakamura, *International Reviews in Physical Chemistry* **1991**, 10, 123.
- [90] P. W. Atkins, *Quanten: Begriffe und Konzepte für Chemiker*, VCH, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo **1993**.
- [91] J. Rubbmark, M. Kash, M. Littman, D. Kleppner, *Physical Review A* **1981**, 23, 3107.
- [92] W. A. Chupka, *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 4520.
- [93] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys* **1993**, 99, 5800.
- [94] M. Gerhards, *Optics Communications* **2004**, 241, 493.
- [95] M. J. Frisch, G. W. Trucks, G. E. S. H. B. Schlegel, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, *GAUSSIAN 03 (Revision C.02)*, Gaussian, Inc, Wallingford, CT **2004**.
- [96] H. Fricke, K. Bartl, A. Funk, A. Gerlach, M. Gerhards, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 2592.
- [97] P. Hobza, K. Müller-Dethlefs, *Non-covalent interactions: Theory and experiment*, Royal Society of Chemistry, Cambridge **2010**.
- [98] R. M. Balabin, *J. Chem. Phys* **2008**, 129, 164101.
- [99] K. B. Raut, S. H. Wender, *Journal of Organic Chemistry* **1960**, 25, 50.
- [100] M. Spadafora, V. Y. Postupalenko, V. V. Shvadchak, A. S. Klymchenko, Y. Mély, A. Burger, R. Benhida, *Tetrahedron* **2009**, 65, 7809.
- [101] Alexander Brächer, *Kombinierte IR/UV-Spektroskopie an photochemisch relevanten Molekülen* Diplomarbeit am Fachbereich Chemie, TU Kaiserslautern **2011**.
- [102] S. Y. Ketkov, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *Israel Journal of Chemistry* **2004**, 44, 65.
- [103] K.-W. Choi, S. K. Kim, D.-S. Ahn, S. Lee, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, 11292.
- [104] B. R. Sohnlein, D.-S. Yang, *Journal of Chemical Physics* **2006**, 124, 134305.
- [105] K.-W. Choi, S. Choi, S. J. Baek, S. K. Kim, *Journal of Chemical Physics* **2007**, 126, 34308.
- [106] L. H. Ngai, F. E. Stafford, L. Schaefer, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, 91, 48.
- [107] L. Schaefer, J. F. Southern, S. J. Cyvin, *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1971**, 27, 1386.
- [108] A. Haaland, *Acta Chemica Scandinavica* **1965**, 19, 41

6. Anhang

A Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematischer Aufbau der Molekularstrahlapparatur	10
Abbildung 2:	Aufbau der Probenzuführung	11
Abbildung 3:	Termschema R2PI	13
Abbildung 4:	Termschema Ionenstromkurve	13
Abbildung 5:	Termschema der Tripelresonanztechniken	16
Abbildung 6:	Termschema IR/IR/R2PI	17
Abbildung 7:	Termschema der neuen IR/UV/IR/UV-Methode.....	18
Abbildung 8:	Termschema MATI-Spektroskopie	19
Abbildung 9:	Schematischer Aufbau der IR-Lasersysteme	21
Abbildung 10:	Isomere des 3-HF(H ₂ O) ₂	26
Abbildung 11:	Vergleich der IR/R2PI und IR/IR/R2PI-Spektren von 3-HF(H ₂ O) ₂ für verschiedene Brennbanden im elektronischen Grundzustand	28
Abbildung 12:	Vergleich der UV/IR/UV- und IR/UV/IR/UV-Spektren von 3-HF(H ₂ O) ₂ im Bereich 2700-2900 cm ⁻¹	30
Abbildung 13:	Vergleich der UV/IR/UV- und IR/UV/IR/UV-Spektren von 3-HF(H ₂ O) ₂ im Bereich 3600-3780 cm ⁻¹	31
Abbildung 14:	Schematische Struktur von 7-Hydroxy-4-methylcoumarin	33
Abbildung 15:	Berechnete Strukturen von 7-HC(H ₂ O) ₄ und deren relative Energien	34
Abbildung 16:	Berechnete Strukturen von 7-HC(H ₂ O) ₅ und deren relative Energien	35
Abbildung 17:	Weitere berechnete Strukturen von 7-HC(H ₂ O) ₅ und deren relative Energie	36
Abbildung 18:	Berechnete Strukturen von 7-HC(H ₂ O) ₆ und deren relative Energien.....	37
Abbildung 19:	Weitere berechnete Strukturen von 7-HC(H ₂ O) ₆ und deren relative Stabilität.....	38
Abbildung 20:	Massenspektrum von 7-HC(H ₂ O) _n	40
Abbildung 21:	R2PI-Spektren von 7-HC(H ₂ O) _n	41
Abbildung 22:	zugeordnete Struktur von 7-HC(H ₂ O) ₄	44
Abbildung 23:	zugeordnete Struktur von 7-HC(H ₂ O) ₅	44
Abbildung 24:	Vergleich des IR-Spektrums mit berechneten Spektren für 7-HC(H ₂ O) ₅	46
Abbildung 25:	zugeordnete Struktur von 7-HC(H ₂ O) ₆	47
Abbildung 26:	Vergleich des IR-Spektrums mit berechneten Spektren für 7-HC(H ₂ O) ₆	49
Abbildung 27:	Vergleich des IR-Spektrums mit weiteren berechneten Spektren für 7-HC(H ₂ O) ₆	50
Abbildung 28:	Schematische Struktur von 3-Hydroxychromon im elektronischen Grundzustand.....	53

Abbildung 29: Massenspektrum von 3-Hydroxychromon	54
Abbildung 30: R2PI-Spektrum von 3-Hydroxychromon	55
Abbildung 31: Ionenstromkurve von 3-Hydroxychromon	56
Abbildung 32: IR/R2PI-Spektrum von 3-Hydroxychromon	56
Abbildung 33: schematische Strukturen möglicher Geometrien von 3-Hydroxychromon	57
Abbildung 34: UV/IR/UV-Spektrum von 3-Hydroxychromon	60
Abbildung 35: Vergleich der IR-Spektren S_0/S_1 von 3-Hydroxychromon	61
Abbildung 36: Massensignal von 3-HC in Abhängigkeit der Laserzeiten	62
Abbildung 37: Schematische Struktur von Bis(benzol)chrom	65
Abbildung 38: UV Absorptionsspektrum von Bis(benzol)chrom in Pentan	67
Abbildung 39: Vgl. Massenspektren von Bis(benzol)chrom bei 1+1- bzw. 1+1'-Ionisation	68
Abbildung 40: R2PI-Spektrum von Bis(benzol)chrom	69
Abbildung 41: Ionenstromkurve von Bis(benzol)chrom	70
Abbildung 42: MATI-Spektrum Bis(benzol)chrom	70
Abbildung 43: IR Spektrum Bis(benzol)chrom im S_0	71
Abbildung 44: IR Spektrum von Bis(benzol)chrom im Rydberg-Zustand	72

B Parameter zur experimentellen Durchführung

Tabelle 7: Übersicht der experimentellen Parameter

Substanz	3-HF(H ₂ O) ₂	7-HC(H ₂ O) _n	3-HC	Bis(benzol)chrom
Temperatur	110 °C	130 °C	90 °C	150 °C
Trägergas	Neon	Neon	Neon	Helium
p (Trägergas)	1,8 bar	1,8 bar	2,0 bar	2,0 bar
VA ₁	4130 V	4130 V	4130 V	1168 V
VA ₂	3520 V	3520 V	3520 V	999 V
VX ₁	230 V	230 V	230 V	87 V
VD	3863 V	3800 V	3800 V	3863 V
MATI-Spannung	-	-	-	4 V
Δ(UV ₁ -UV ₂)	6 ns	< 1 ns	6 ns	5 ns
Δ(IR-UV ₁)	50 ns	90 ns	50 ns	90 ns
Δ(UV ₁ -IR)	4 ns	-	4 ns	4 ns
Δ(IR _b -IR _s)	40 ns	-	-	-

Die obige Tabelle 7 gibt einen Überblick über die einstellbaren Parameter zur Durchführung der Experimente. In einem Tripelresonanz-Experiment wird das IR-Photon nicht weiter benannt, in einem Quadrupelresonanz-Experiment steht der Index b für den „Brennlaser“, der Index s für den durchstimbaren Laser.

Die zeitliche Verzögerung zwischen Blitzlampen-Puls und Q-Switch ist laserabhängig. Sie beträgt für:

Lumonics HY 750:	+ 249,889 μs
Lumonics HY 1200:	+ 207,785 μs
Spectra-Physics Pro 230:	+ 179,623 μs
Innolas SpitLight 600:	+ 215,000 μs

Daraus ergibt sich für eine IR-Messung im elektronischen Grundzustand folgende Einstellung der Verzögerungs-/Puls-Generatoren:

Tabelle 8: Übersicht Setup Pulsgeneratoren

Pulsgenerator 1		Trigger: PD-Steuerung	
	Gerät	Verzögerung	Output
Kanal A	Lampen HY 750	T + 519,0165 μ s	15 V
Kanal B	Lampen HY 1200	T + 561,1 μ s	15 V
Kanal C	Q-Switch HY 750	A + 249,889 μ s	15 V
Kanal D	Q-Switch HY 1200	B + 207,785 μ s	15 V

Pulsgenerator 2		Trigger: Pulsgenerator 1	
	Gerät	Verzögerung	Output
Kanal A	Lampen SL 600	T + 553,7703 μ s	15 V
Kanal B	Q-Switch SL 600	A + 215 μ s	15 V
Kanal C	Q-Switch SP230	D + 179,623 μ s	6,4 V
Kanal D	Lampen SP230	T + 589,119 μ s	TTL

Pulsgenerator 3		Trigger: Pulsgenerator 2	
	Gerät	Verzögerung	Output
Kanal A	-	-	
Kanal B	HV-Schalter und TDS 520A	782,8 μ s (He) 797,4 μ s (Ne)	TTL
Kanal C	-	-	
Kanal D	-	-	

C Publikationen

- [I] M. Weiler, K. Bartl, M. Gerhards *IR/UV quadruple resonance spectroscopy to investigate structures of electronically excited states*
Submitted to: The Journal of Chemical Physics

- [II] M. Weiler, M. Gerhards *Structural investigation of 7-hydroxy-4-methylcoumarin(H_2O)_n ($n=4-6$) by combined IR/UV spectroscopy*
in preparation

